

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 137—148

Aufsatzteil

4. April 1916

Die Fettanalyse und die Fettchemie im Kriegsjahre 1915.¹⁾

Von Dr. W. FAHRION.

(Eingeg. 2./2. 1916.)

Im letzten Jahre sind gestorben C. Liebermann, aus dessen Laboratorium wertvolle Arbeiten über die Ölsäure, Ricinolsäure, Stearolsäure, Behenolsäure hervorgegangen sind, sowie G. Goldschmidt, welcher als erster die Ölsäure und Elaidinsäure über die Jodstearinsäure in Stearinsäure überführte. Auf dem galizischen Kriegsschauplatz fiel A. Rollett, bekannt durch schöne Arbeiten über die Linol- und Linolensäure.

Daß die schon Ende 1914 herrschende Fettnot sich im Laufe des letzten Jahres noch wesentlich verschärfen mußte, war vorauszusehen. Infolgedessen mußten die einschränkenden Bestimmungen von der Seifenindustrie (1914) auch auf die übrigen Zweige der Fettindustrie ausgedehnt werden. Sie gipfelten in der Beschlagnahme der einheimischen Ölernte im Juli, der Ölsaaten und Ölfrüchte im Oktober und der gesamten Fette, Öle und Fettsäuren im November. Ein Neutralfettverbot für die Lederindustrie war geplant, ist aber nicht ergangen. Die Vermittlung zwischen Regierung und Industrie besorgte der „Kriegsausschuß für pflanzliche und tierische Fette und Öle, G. m. b. H., Berlin“. Er hatte eine große Summe von Arbeit zu bewältigen und wurde naturgemäß auch wiederholt, teilweise ganz unberechtigt, angegriffen.

Die durch den Krieg veranlaßte Verminderung der literarischen Produktion ist auch auf unserem Gebiete im abgelaufenen Jahre mehr als im vorhergehenden in die Erscheinung getreten, sie ist aber bei weitem nicht so beträchtlich, als man hätte vermuten können.

Fettgewinnung.

Die Maßnahmen und die sehr zahlreichen Vorschläge zur Vermehrung der vorhandenen Fettvorräte bewegten sich in verschiedener Richtung. Einmal wurden fetthaltige Samen, welche seither nicht ausgenutzt wurden, zur Fettgewinnung herangezogen. Wenn man aber z. B. lesen konnte, daß allein mit dem Jahresertrag an Kirschkernen 2 Mill. kg Öl verloren gehen, so konnten derartig hochgespannte Erwartungen naturgemäß nicht in Erfüllung gehen, denn in Wirklichkeit ist die genannte Zahl um etwa das Zehnfache zu hoch, und die Schwierigkeiten der Sammlung und die Verwertung sind keine geringen. Von praktischer Bedeutung erwiesen sich nur die Bucheckern und die Lindensamen; von ersteren wurden auch ziemliche Mengen eingeführt, bis die betreffenden Länder die Ausfuhr verboten. Die Traubenkerne wurden in Österreich beschlagnahmt, in Deutschland nicht.

Ferner wurde allseitig der vermehrte Anbau ölliefernder Pflanzen empfohlen, besonders auch im Hinblick auf eine nach dem Kriege zu erwartende Minderausfuhr von Zucker. In Österreich wurde besonders für den Anbau der Ricinusstaude geworben. Aber es ist kaum zu hoffen, daß derartige Maßnahmen noch während der Kriegszeit eine große Wirkung haben werden.

Des weiteren wurden naturgemäß die Bestrebungen zur Fettgewinnung aus Abwässern²⁾ erneut auf-

genommen. Auch in dieser Beziehung war der Optimismus zu groß, z. B. konnte man lesen, daß der Wert des so gewinnbaren Fettes denjenigen unserer gesamten Jahreseinfuhr an fertigen Fetten übersteige. Es ist nicht zu bestreiten, daß mit den städtischen Abwässern große Fettmengen verloren gehen. Wenn man sie in ihrer Gesamtheit, also einschließlich des Fäkalfetts gewinnen will, so muß man alle festen Bestandteile des Abwassers ausscheiden und den so erhaltenen „Klärschlamm“ mit einem Fettlösungsmittel ausziehen. Dem stellt sich aber der hohe Wassergehalt des Schlammes hindernd in den Weg. Man hat allerdings bis zu einem gewissen Grade durch geeignete Trockenverfahren und durch „Naßextraktion“ abgeholfen. Da aber das gewonnene Fett unter allen Umständen von geringer Qualität ist — Farbe und Geruch mangelhaft, fast kein Glycerin mehr, dagegen ziemlich viel Unverseifbares —, so ist die Frage bis jetzt keineswegs gelöst. Sie ist auch nicht von heute auf morgen zu lösen, und der Kriegsausschuß hat daher einen anderen Weg beschritten, nämlich die Rückgewinnung des Fettes an Ort und Stelle. Er hat zu mäßigem Preise an Schlachthäuser, Gasthäuser, Krankenhäuser usw. Fettfänger, deren es eine ganze Anzahl von Systemen gibt, abgegeben, welche in die Ableitung der Spülwässer eingebaut werden, und bezahlt für die so gewonnenen Abfallfette, welche ein brauchbares Rohmaterial für die Seifenfabriken darstellen, entsprechende Preise. Die Einrichtung soll auch nach dem Krieg beibehalten werden; sie bringt natürlich den Nachteil, daß der Fettgehalt des Klärschlammes sinkt, und die Fettgewinnung aus demselben vermutlich unrentabel wird.

Großes Aufsehen erregte die Fetthefe³⁾, mit deren Hilfe es möglich ist, auf biologischem Wege Fett synthetisch aus Zucker darzustellen. Während normale Hefe nur 4% Fett enthält, gibt es bestimmte Heferassen, welche es bei ihrem Wachstum auf 17% Fett bringen. Das durch Extraktion gewonnene Öl soll von guter Qualität und für die Seifenindustrie geeignet sein, leider sind aber die Wachstumsbedingungen der Fetthefe nicht ganz einfach, so daß die Sache noch einigermaßen fraglich ist.

Man könnte auch bei der heutigen Methode der Fettgewinnung aus Ölsaaten die Ausbeute wesentlich erhöhen, wenn man von der hydraulischen Pressung allgemein zur Extraktion überginge. Die Rückstände enthalten im ersten Falle noch 6—10, im zweiten weniger als 1% Fett. Allerdings geht das Fett der Ölkuchen nicht verloren, weil es als Mastviehfutter dient. Es scheint nun tatsächlich, daß die Extraktion allmählich an Boden gewinnt. Es wird gegen sie eingewendet, daß die extrahierten Öle den Eigengeschmack der Saat, die sog. „Blume“ vermissen lassen. Dem wird entgegengehalten⁴⁾, daß sich nach geeigneter Raffination der extrahierten Öle jener Geschmack von selber wieder einstelle, und daß er ihnen außerdem durch Zumischen einer geringen Menge Öls erster Pressung verliehen werden könne.

Das hauptsächliche Extraktionsmittel ist immer noch Benzin, immerhin fangen die nicht brennbaren Fettlösungsmittel, wie Tetrachlorkohlenstoff und Trichloräthylen, trotz ihres höheren Preises an, dem Benzin Konkurrenz zu machen. Wie alljährlich hat

813 [1915]; J. M. Grempe, Seifensiederztg. 42, 846, 867 [1915]; Seifenfabrikant 35, 797 [1915]; A. Löb, Seifensiederztg. 42, 907, [1915]; Angew. Chem. 29, II, 32 [1916]. Der Fettschlamm in der Tarifikommission, Seifenfabrikant 35, 797 [1915]; Der Fettscheider System Bovermann, Seifenfabrikant 35, 999 [1915]; Die Fettgewinnung aus Abwässern, Seifenfabrikant 35, 1014 [1915].

³⁾ Vgl. z. B. A. D. Welter, Seifenfabrikant 35, 845 [1915].

⁴⁾ Vgl. Seifensiederztg. 42, 644 [1915].

¹⁾ Eine eingeklammerte Jahreszahl im Text bedeutet den betreffenden früheren Jahresbericht.

²⁾ Vgl. Holde, Angew. Chem. 28, III, 112, 139 [1915]; Paulmann, Angew. Chem. 28, III, 685 [1915]; H. Bechhold, Chem.-Ztg. 39, 283 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 410 [1915]; Jenckel, Chem.-Ztg. 39, 492 [1915]; E. R. Besemfelder, Chem.-Ztg. 39,

die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron⁵⁾ die durch Benzin verursachten Unglücksfälle für 1914 zusammengestellt und kommt auf 246 mit 120 Todesfällen.

Aber auch die hydraulische Pressung sucht Fortschritte zu machen. Die kontinuierliche Ölpresse, System Anderson⁶⁾, neuerdings auch von Krupp-Magdeburg gebaut, kostet etwa 8000 M und nimmt 3—4 mal weniger Raum ein als eine Batterie gewöhnlicher Pressen. Sie soll es ermöglichen, daß die Ölfabrikation auch als Nebenbetrieb der Seifen- und Margarinefabriken Eingang findet. Ihre Leistungsfähigkeit beträgt 3000—4000 kg Lein- oder Rapssaat in 24 Stunden, ihr Kraftbedarf Anfangs 10 PS, allmählich bis zu 25% mehr. Aber naturgemäß sind Verschleiß und Reparaturen bedeutender als bei den gewöhnlichen Pressen, und mit der fortschreitenden Abnutzung sinkt auch die Ölausbeute unter die normale.

Auf einen Artikel: Fünf Jahre Ölkulturen in den deutschen Schutzgebieten⁷⁾, sei verwiesen.

Fettbestimmung.

A. A. Besson⁸⁾ empfiehlt ein beschleunigtes Verfahren zur Bestimmung von Wasser und Fett in Butter und Margarine, ferner⁹⁾ einen sehr kompendiösen Extraktionsapparat als Ersatz des Soxhlet. — P. Funke & Co., Berlin¹⁰⁾, haben sich einen Verschluss für Butyrometer patentieren lassen. — Über den Amylalkohol wird immer noch geklagt; Rusche¹¹⁾ erwähnt einen solchen, der beim blinden Versuch im Butyrometer 1,56% ölige Abscheidungen ergab. — Bei der Fettbestimmung im Käse ist nach E. Gury¹²⁾ der Petroläther dem Äther vorzuziehen, weil letzterer auch Milchsäure löst. — Bei der Soxhletextraktion von Kakaowaren mit Äther gehen nach W. Lange¹³⁾ auch Theobromin und Coffein in Lösung. Er empfiehlt eine systematische Extraktion mit kaltem Äther. — Ähnliches konstatierte auch W. D. Kooper¹⁴⁾, welcher ein der Gerberschen Neusalmethode (1906) nachgebildetes Zentrifugalverfahren ausarbeitete.

Physikalische Kennzahlen.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes der fetten Öle wurde früher vielfach die Fischersche Ölwaage benutzt; wie deren Skala zustande gekommen war, wußten die Heutigen kaum mehr. Ernst Fischer¹⁵⁾ teilt nunmehr in dankenswerter Weise mit, daß sie mit derjenigen von Brix für Flüssigkeiten leichter als Wasser übereinstimmt, und zeigt, wie aus den Fischergraden das spezifische Gewicht zu berechnen ist. Er spricht sich dafür aus, daß das spezifische Gewicht immer auf Wasser von + 4° bezogen werden sollte. Seine Versuche ergaben, daß die Oberflächenspannung der fetten Pflanzenöle fast die gleiche ist; die Capillaritätskonstante bei 18° beträgt im Mittel 3,58, entspricht also auch derjenigen der schweren Mineralöle. Auch die Ausdehnung ist so wenig verschieden, daß beim Abweichen von der Normaltemperatur (15° C) derselbe Reduktionsfaktor genügt, für die Praxis $\pm 0,0007$ für je 1° C Abweichung.

E. Twitchell¹⁶⁾ hat die Erstarrungspunkte der Stearin-, Palmitin-, Öl- und Behensäure, sowie von Gemischen dieser Fettsäuren im Beckmannschen Apparat genau bestimmt. Er glaubt, daß man die Zusammensetzung eines Fettsäuregemisches dadurch ermitteln kann, daß man es in einer der oben genannten Fettsäuren löst und die Erniedrigung des Erstarrungspunktes bestimmt.

⁵⁾ Angew. Chem. 28, III, 73 [1915].

⁶⁾ Vgl. G. König, Seifensiederztg. 42, 139 [1915].

⁷⁾ Badermann, Seifenfabrikant 35, 558 [1915].

⁸⁾ Chem.-Ztg. 39, 770 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 1316.

⁹⁾ Chem.-Ztg. 39, 860 [1915]; Angew. Chem. 29, II, 82 [1916].

¹⁰⁾ D. R. P. 286 156; Angew. Chem. 28, II, 483 [1915].

¹¹⁾ Angew. Chem. 28, II, 12 [1915].

¹²⁾ Mitt. Lebensmittelunters. u. Hygiene 5, 361; Chem. Zentralbl. 1915, I, 275.

¹³⁾ Arb. Kais. Gesundheitsamt 51, 149.

¹⁴⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 30, 453, 461 [1915].

¹⁵⁾ Chem.-Ztg. 39, 975 [1915]; Angew. Chem. 29, II, 159 [1916].

¹⁶⁾ J. Ind. Eng. Chem. 6, 564 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 8 [1915].

Daß die Differenzmethode von Bömer (1913, 1914) empfindlicher ist als diejenige von Polenske, finden auch J. Drescher¹⁷⁾, sowie Rühle, Bengen und Weverinke¹⁸⁾. Die Methode von Polenske versagt schon bei 15% Talg im Schweinefett.

Den „Fraktions-schmelzpunkt“ (1913) bestimmen Kreis und Roth¹⁹⁾ jetzt im Capillarrohr. Rüböl ist sicher vorhanden, wenn der Schmelzpunkt der ersten oder zweiten Fraktion unter 50° liegt, aber weniger als 10% können nicht immer mit Sicherheit erkannt werden.

N. Fabris²⁰⁾ will die Viscosität des Bienenwachses bei 100° zu dessen Prüfung heranziehen.

Nach Lowenstein und Vollertsen²¹⁾ liegt der Flamm- und Brennpunkt der Fettsäuren sehr wesentlich niedriger als derjenige ihrer Glyceride. Beispiel:

	Flammpunkt.	Brennpunkt
Talg mit 2,5% freien Fettsäuren	261°	332°
Neutrale Glyceride	288°	344°
Gesamtfettsäuren	172°	209°

Davidsohn und Wrage²²⁾ haben Versuche über die Löslichkeit der neutralen Öle — die freien Fettsäuren wurden durch Natronlauge von 30° B \acute{e} entfernt — in absolutem Alkohol (0,795) angestellt. Sie ist ziemlich verschieden und nicht bei den am stärksten ungesättigten Ölen am höchsten: Leinöl 3,3, Rüböl 1,4, Baumwollsaamenöl 3,6, Olivenöl 2,2%. Zusatz von freien Fettsäuren vermehrt die Löslichkeit nur wenig.

P. A. Meerburg²³⁾ verwendet Anilin zur Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur; z. B. gibt Rüböl mit 80% Anilin die Trübung bei 37,6°.

Trennung der Glyceride.

Klimont, Meisl und Mayer²⁴⁾ erhielten aus dem Pferdefett durch oft wiederholte Krystallisation aus Aceton mit 5 Volum-% Chloroform das Triglycerid der Heptadecylsäure (Margarinsäure), C₁₇H₃₄O₂, Schmelzp. 60°. Diese Säure kommt sonst auch in tierischen Fetten vor, sie schmilzt bei 57—57,5°.

Das nach derselben Methode aus dem Gänsefett isolierte, höchstschmelzende Glycerid ist nach Klimont und Mayer²⁵⁾ entweder Dipalmitomargarin oder Dimargaropalmitin; es schmilzt bei 60,5°, die neben der Palmitinsäure daraus abgeschiedene Margarinsäure bei 57,5—58°.

Gesamtfettsäuren, freie Fettsäuren.

W. Normann und C. Niegemann²⁶⁾ haben übereinstimmend gefunden, daß gewisse Leinöle zu hohe Säurezahlen ergeben, wenn man von der 1%igen alkoholischen Phenolphthaleinlösung nur einige Tropfen verwendet. Durch Anwendung von 2 ccm wurde der Mißstand behoben.

Nach E. Renkowitz²⁷⁾ gibt außer dem Wurstfett (1913) auch das Butterfett beim Titrieren der ätherisch-alkoholischen Lösung (Indikator Phenolphthalein) höhere Säurezahlen als beim Tüpfeln auf Lackmuspapier.

G. Buchner²⁸⁾ empfiehlt, die Verseifungszahl des Bienenwachses mit und ohne Zusatz von Xylol (vgl. Berg, 1909) zu bestimmen. Die maximale Differenz wurde bei einem ostindischen Bienenwachs mit 5,0 gefunden.

¹⁷⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 29, 433 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 483 [1915].

¹⁸⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 30, 59 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 593 [1915].

¹⁹⁾ Mitt. Lebensmittelunters. u. Hygiene 6, 38; Chem. Zentralbl. 1915, I, 768.

²⁰⁾ Chem. Zentralbl. 1915, II, 1317.

²¹⁾ J. Ind. Eng. Chem. 7, 850 [1915]; Seifensiederztg. 42, 1111 [1915].

²²⁾ Chem. Revue 22, 11 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 219 [1915].

²³⁾ Chem. Zentralbl. 1915, I, 768.

²⁴⁾ Wiener Monatshefte 35, 1115 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 187 [1915].

²⁵⁾ Wiener Monatshefte 36, 281 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 377 [1915].

²⁶⁾ Vgl. C. Niegemann, Farben-Ztg. 21, 207 [1915].

²⁷⁾ Z. öff. Chem. 20, 336 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 65 [1915].

²⁸⁾ Seifensiederztg. 42, 7 [1915].

Flüchtige Fettsäuren.

Vom Palmkernfett gehen nach Heiduschka und Burger²⁹⁾ bei der Reichert-Meißlschen Methode 5,20% flüchtige Fettsäuren über, davon 1,66% wasserlösliche, 3,54% wasserunlösliche.

J. R. N. van Kregten³⁰⁾ fand durch eingehende Versuche, daß zur analytischen Unterscheidung des Cocos- und Palmkernfettes die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes der wasserunlöslichen flüchtigen Fettsäuren, wie sie bei der Methode von Polenske erhalten werden, am besten geeignet ist. Beim Cocosfett bilden diese Fettsäuren Tropfen, beim Palmkernfett sind sie weiß und fest; ihr Molekulargewicht beträgt 168,0—170,8 bzw. 180,1—183,1. Kleinere Mengen von Cocos- im Palmkernfett und umgekehrt lassen sich aber nicht nachweisen, und wenn noch andere Fette zugegen sind, so ist eine Unterscheidung überhaupt unmöglich.

Andere Trennungsmethoden.

Heiduschka und Rheinberger³¹⁾ haben einen Apparat zur fraktionierten Vakuumdestillation von Fettsäuren (Druck weniger als 0,001 mm) beschrieben.

Zum Nachweis von Cocosfettsäure in der technischen Stearinsäure schüttelt J. Davidsohn³²⁾ 5 g kräftig mit 100 ccm 60%igen Alkohols. Von der Stearinsäure geht nur sehr wenig, von der Cocosfettsäure einige 5 g in Lösung, außerdem zeigt der Verdunstungsrückstand im ersten Fall die Säurezahl 203, im zweiten 237.

Nach Heiduschka und Burger³³⁾ ist die Lithiumsalzmethode von Partheil und F. Ferié unbrauchbar. (Das haben Farnsteiner und ich schon vor Jahren gezeigt. D. Ref.) Die fraktionierte Fällung der gesättigten Fettsäuren nach Heintz (mit Magnesiumacetat) liefert auch bei Gemischen von mehr als zwei Fettsäuren gute Resultate, solange von jeder Fettsäure mindestens 50 mg vorhanden sind. Sehr brauchbar ist die Acetonmethode von Facchini-Dorta (1912, 1914).

Auch A. de Waele³⁴⁾ zieht die letztere Methode der Methode von Varrentrapp vor; die Oxydation ist geringer, die festen Fettsäuren haben eine niedrigere und die flüssigen eine höhere Jodzahl. Dagegen versagt die Methode bei polymerisierten Ölen, die betreffenden ungesättigten Fettsäuren fallen mit den gesättigten aus.

Matthes und Rath³⁵⁾ finden, daß die bei der Hazuraschen Oxydation aus der Ölsäure entstehende Dioxystearinsäure (Schmelzp. 129°) sich von der Sativinsäure (Tetraoxystearinsäure, Schmelzp. 170°) durch Extraktion mit Äther im Soxhlet trennen läßt. Hazura hatte die Trennung mit kaltem Äther vorgenommen und die Schmelzpunkte 131 und 173° angegeben. Nach A. E. Sandelin³⁶⁾ schmilzt die Dioxystearinsäure bei 131—132°, die Dioxystearidinsäure (aus Elaidinsäure) bei 95—95,5°.

Ungesättigte Fettsäuren.

A. Pagniello³⁷⁾ will die Thiosulfatlösung durch einen Zusatz von Ammoniumcarbonat lange haltbar machen, R. Jungkuntz³⁸⁾ dadurch, daß er das Wasser vorher zur Entfernung der Kohlensäure auskocht und nachher mit Ätznatron schwach alkalisch macht. Letzterer arbeitet nach der ursprünglichen Hübischen Methode mit 6stündiger Versuchsdauer. (Das genügt für Petroleumderivate, aber nicht für Leinöl und Tran. D. Ref.)

Smith und Tuttle³⁹⁾ fanden beim Arbeiten mit der Hanus'schen Lösung, daß die Jodzahlen mit der Temperatur, mit der Dauer der Einwirkung und mit dem Jodüberschuß steigen, Dinge, die bei der Hübischen Lösung längst bekannt sind. Man soll immer nach demselben Schema und bei möglichst niedriger Temperatur arbeiten, damit nicht außer der Addition von Jod auch eine Substitution stattfindet.

Niegemann und Kayser⁴⁰⁾ weisen darauf hin, daß bei Herstellung der Wijs'schen Lösung die von Dubovitz (1914) gerügten Zahlen vielleicht durch einen Gehalt des Jodtrichlorids an Jodmonochlorid zu erklären sind. Die ursprüngliche Vorschrift von Wijs ergibt eine $\frac{1}{5}$ -n., diejenige von Henriques (9 g JCl_3 + 10 g J in 1 l Eisessig) eine stärkere Lösung. 5% Wasser im Eisessig halten sie für unschädlich. — Fahrion⁴¹⁾ gibt zu, daß die Wijs'sche Lösung nicht $\frac{1}{10}$ -n., sondern $\frac{1}{8}$ -n. ist, und macht darauf aufmerksam, daß diese Lösung heute in guter Qualität im Handel ist.

H. Dubovitz⁴²⁾ hat die Methode von Winkler (1910, 1914) etwas abgeändert und empfiehlt sie an Stelle der Wijs'schen Methode als einfacher und billiger. Derselbe⁴³⁾ hat sich mit den Ursachen der Nachfärbung bei jodometrischen Titrationen beschäftigt. Er glaubt, daß in den meisten Fällen Stickstoffpentoxid die Ursache ist, welches aus der Luft oder aus dem destillierten Wasser stammt und aus Jodkalium Jod freimacht. Außerdem kann die Lösung freies oder gebundenes Brom enthalten, welches langsam auf das Thiosulfat einwirkt. Endlich wirken kleine Jodmengen auf die Stärke nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit. Im übrigen wiederholt sich die Nachbläuung nicht ewig, sondern nur 2—3 mal. Dagegen meint R. Grützner⁴⁴⁾, daß salpetrige Säure die Ursache der Nachbläuung ist, welche letztere durch eine stark saure Reaktion begünstigt wird.

Eine neue Kennzahl, deren Träger vorwiegend die ungesättigten Fettsäuren sein dürften, hat A. Mazzaron⁴⁵⁾ vorgeschlagen. Er schüttelt 20 ccm Öl mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure, mißt aber nicht die Temperaturerhöhung, sondern die Menge der entwickelten schwefligen Säure, indem er die letztere absaugt und mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung titriert. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter heißt „Schwefligsäurezahl“. Folgende Werte werden angegeben: Olivenöl 2,4, Sesamöl 49,5, Baumwollsaamenöl 137,5, Maisöl 65, Sojabohnenöl 223, Rüböl 15, Erdnußöl 7. Die neue Kennzahl wäre somit der Jodzahl nicht proportional. Einer hohen Thermozahl soll, wie Mazzaron angibt, auch eine hohe Schwefligsäurezahl entsprechen, ohne daß aber ein festes Verhältnis besteht.

Unverseifbares.

Eine von E. Twitchell⁴⁶⁾ angegebene Methode zur Bestimmung des Unverseifbaren kommt auf diejenige von Bömer hinaus. Das Verhältnis Wasser zu Alkohol wird mit 4:1 angegeben. Anstatt der zweiten Verseifung wird das Unverseifbare in alkoholischer Lösung titriert und die berechnete Menge Ölsäure abgezogen.

Nach J. Marcusson⁴⁷⁾ läßt sich im Wollfett das Unverseifbare nicht nach der Methode von König-Spitz bestimmen, weil es hochmolekulare Fettsäuren enthält, deren Alkalisalze in Petroläther löslich sind. Bei der Destillation werden diese Säuren zersetzt, so daß dieses Hindernis bei den Wollfettölen wegfällt. Ferner gibt das Unverseifbare des Wollfetts die Reaktion von Storch-Morawski, so daß Harz nicht qualitativ nachzuweisen, wohl aber nach der Methode von Twitchell quantitativ zu bestimmen ist.

²⁹⁾ Z. öff. Chem. 20, 361 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 97 [1915].
³⁰⁾ Chem. Weekbl. 12, 788 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 1031.

³¹⁾ J. prakt. Chem. 90, 354 [1914]; Angew. Chem. 27, II, 675 [1914].

³²⁾ Seifenfabrikant 35, 321 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 380 [1915].

³³⁾ Z. öff. Chem. 20, 361 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 97.

³⁴⁾ Analyst 39, 389 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 297 [1915].

³⁵⁾ Ar. d. Pharmacie 252, 699 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 103 [1915].

³⁶⁾ Chem.-Ztg. 39, 389 [1915].

³⁷⁾ Giorn. Farm. Chim. 63, 505 [1914]; Seifensiederztg. 42, 972 [1915].

³⁸⁾ Chem.-Ztg. 39, 660; Angew. Chem. 28, II, 583 [1915].

³⁹⁾ J. Frankl. Inst. 177, 687 [1914]; J. Ind. Eng. Chem. 6, 994 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 98, 297 [1915].

⁴⁰⁾ Chem.-Ztg. 39, 491 [1915].

⁴¹⁾ Chem.-Ztg. 39, 744 [1915].

⁴²⁾ Chem.-Ztg. 39, 33, 585; Angew. Chem. 28, II, 269 [1915].

⁴³⁾ Chem.-Ztg. 39, 154 [1915].

⁴⁴⁾ Chem. Zentralbl. 1915, II, 1316.

⁴⁵⁾ J. Ind. Eng. Chem. 7, 217 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 459 [1915].

⁴⁶⁾ Seifenfabrikant 35, 693; Angew. Chem. 28, II, 626 [1915].

Salamon und Seaber⁴⁷⁾ wollen kleine Mengen Paraffin im Bienenwachs dadurch erkennen, daß sie nach stattgehabter Verseifung (1 g Wachs, 10 ccm $\frac{1}{2}$ -n. alkoholische Lauge, 10 ccm Alkohol) die Lösung abkühlen lassen und die Temperatur beobachten, bei welcher eine Trübung eintritt. Diese Temperatur soll betragen bei reinem Wachs 80°, bei 5% Paraffin 64–66°, bei 10% Paraffin 74–75°.

Nach Kühn und Weverinke⁴⁸⁾ gelingt der Phytosterinnachweis in tierischen Fetten durch die Digitoninmethode (1913, 1914) sicherer als durch die Bömersche. Ferner ist die Methode von Klostermann (1913) zuverlässiger als diejenigen von Marcusson-Schilling (1913) und von Fritzsche (1914). Nach Marcusson-Schilling lassen sich 5% pflanzliches Öl sicher, 2% zumeist, nach Klostermann läßt sich noch 1% nachweisen. — Matthes und Rath⁴⁹⁾ weisen darauf hin, daß die Stearine mit Digitonin in molekularen Mengen reagieren, und daß daher die Digitoninmenge bei den Methoden von Marcusson-Schilling und Fritzsche zu gering ist. Im übrigen ist zur Gewinnung größerer Stearinmengen die Bömersche Methode der neuen vorzuziehen. — Auch H. Fritzsche⁵⁰⁾ gibt zu, daß seine Modifikation der Digitoninmethode nicht ganz so empfindlich ist wie die Klostermannsche. Beim Nachweis von Baumwollsaamenöl in Margarine gibt die letztere Methode schon bei 1% höher schmelzende Acetate, die erstere erst bei $2\frac{1}{2}$ %. — Kühn, Bengen und Weverinke⁵¹⁾ behandeln nunmehr die Fettsäuren aus 50 g Fett direkt mit der alkoholischen Digitoninlösung, verdünnen mit Chloroform, acetylieren den abgesaugten Niederschlag im Reagensglas und fällen die Acetate durch Zusatz von 50%igem Alkohol. Wenn mehr als 1% Pflanzenöl vorhanden ist, so weist schon die erste Krystallisation darauf hin. — Ähnlich ist ein von A. E. Sandelin⁵²⁾ vorgeschlagenes Verfahren. Marcusson und Schilling⁵³⁾ geben neuerdings an, daß nach ihrer Methode sogar 0,5% Pflanzenöl nachweisbar sind, und daß Mineralöle und flüssige Wachse den Nachweis nicht beeinträchtigen. H. Wagner⁵⁴⁾ empfiehlt einen besonderen Apparat zum Absaugen des Sterin-Digitoninniederschlags. F. H. van Leent⁵⁵⁾ scheidet die Sterine wiederum ohne Digitonin ab, indem er das Fett zuerst mit 96%igem, dann mit 50%igem Alkohol auskocht. Die Auszüge werden filtriert, der Alkohol teilweise verdunstet, der Rückstand verseift, die wässrig-alkoholische Seifenlösung mit Äther ausgeschüttelt, die so erhaltenen Rohsterine acetyliert usw. Am Schluß wird angegeben, daß 10% Pflanzenfett noch sicher nachweisbar sind, und daß die Methode zum Nachweis von tierischem in Pflanzenfett nicht geeignet sei.

Borg und Angerhausen⁵⁶⁾ finden im Eieröl 4,2–5,1% Unverseifbares; davon sind 3–4,4% Cholesterin. Sie glauben, daß das Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Eigehaltes von Teigwaren geeignet ist. Nach Untersuchung von J. H. Mueller⁵⁷⁾ sind im frisch gelegten Hühnerei 90% des Cholesterins frei. Vom 13. Bebrütungstag ab tritt die Veresterung ein, und zur Zeit des Auskriechens der Jungen sind etwa 40% des Cholesterins verestert.

Matthes und Rath⁴⁹⁾, sowie Heiduschka und Wallenreuter⁴⁹⁾ stellten übereinstimmend fest, daß

⁴⁷⁾ J. Soc. Chem. Ind. **34**, 461 [1915]; Angew. Chem. **29**, II, 5 [1916].

⁴⁸⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **28**, 369 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 11 [1915].

⁴⁹⁾ Ar. d. Pharmacie **252**, 683, 694, 704 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 163 [1915].

⁵⁰⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **29**, 150 [1915]; Angew. Chem. **28**, II, 277 [1915].

⁵¹⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **29**, 321 [1915]; Angew. Chem. **28**, II, 346 [1915].

⁵²⁾ Chem.-Ztg. **39**, 389 [1915].

⁵³⁾ Mitteilg. v. Materialprüfungsamt **32**, 506 [1915]; Angew. Chem. **28**, II, 377 [1915].

⁵⁴⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **30**, 265 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 1315.

⁵⁵⁾ Chem. Weekbl. **12**, 86 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 1091.

⁵⁶⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **29**, 9 [1915]; Angew. Chem. **28**, II, 173 [1915].

⁵⁷⁾ Journ. of Biol. Chem. **21**, 23 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 716.

das Unverseifbare des Strophanthusöls nur Sitosterin (Schmelzp. 137°) enthält. Im Unverseifbaren des Brechnußöls fanden Heiduschka und Wallenreuter⁵⁸⁾ ein Phytosterin, $C_{27}H_{44}O + H_2O$ oder $C_{27}H_{46}O + H_2O$, vom Schmelzp. 158°, einen Alkohol, $C_{35}H_{57}OH$ oder $C_{35}H_{59}OH$, vom Schmelzp. 188°, ohne Doppelbindung in der Seitenkette (Schmelzp. des Acetats 223°) und einen dritten Alkohol, $C_{32}H_{51}O + \frac{1}{2}H_2O$ (Schmelzp. 90°, Schmelzp. des Acetats 123–124°).

Von hohem Interesse ist eine Mitteilung von H. Mastbaum⁵⁹⁾ über das Leberöl zweier Fische, Barroso und Carcho, welche an der marokkanischen Küste gefangen werden. Dieses Öl besteht zum größten Teil aus unverseifbaren Kohlenwasserstoffen: D. 15° 0,8637 bzw. 0,8711, Verseifungszahl 15,4 bzw. 36,7. (In den nördlichen Meeren dürften derartige Fische kaum vorkommen, denn das bekannteste Leberöl, der Dorschtran, enthält zumeist weniger als 3% Unverseifbares, vgl. Thaysen, 1914. D. Ref.)

Farbreaktionen.

Als neues Reagens empfehlen Sisley und Frehse⁶⁰⁾ das Nitrodiazobenzolchlorid. 10 ccm Öl werden mit 5 ccm 20%iger Natriumacetatlösung geschüttelt und dem Gemisch einige Tropfen des Chlorids zugefügt. Olivenöl und Sonnenblumenöl geben eine schwach orangegelbe, die meisten anderen Öle eine braunrote bis johannisbeerrote Färbung. 10% Erdnußöl sollen im Olivenöl noch nachweisbar sein. Als Träger der Reaktion vermuten die Verfasser ein Phenol. Die freien Fettsäuren geben die Reaktion nicht mehr, durch eintretende Ranzigkeit wird sie beeinträchtigt.

Nach G. dell'Acqua⁶¹⁾ lassen sich Sojabohnen- und Traubenkernöl vom Maisöl in folgender Weise unterscheiden. Man schüttelt 5 ccm Öl, 2 ccm Chloroform und 3 ccm einer wässrigen Urannitratlösung. Die beiden ersteren Öle geben eine intensiv citronengelbe Färbung, das Maisöl nur eine weiße Emulsion.

Eine Farbenreaktion zur Unterscheidung von Leinöl und Holzöl hat R. S. Morrell⁶²⁾ angegeben. Man erhitzt das Öl mit Essigsäureanhydrid und fügt einige Tropfen Dimethylsulfat zu. Leinöl wird grün, Holzöl rot.

Tortelli und Jaffe⁶³⁾ empfehlen zum Nachweis von Tranen, auch gehärteten, folgende Farbenreaktion. 1 ccm Tran, 6 ccm Chloroform, 1 ccm eiskalte Essigsäure, 40 Tropfen 10%ige Brom-Chloroformlösung werden gemischt; es tritt eine grüne Färbung ein. 5% gehärteter Tran sollen in Fettgemischen noch nachweisbar sein. Grün und Janko⁶⁴⁾ haben die Reaktion nachgeprüft und im allgemeinen zuverlässig gefunden, wenn die Trane durch einstündiges Erwärmen mit Fullererde auf 100–120° vorgereinigt wurden. Nur ältere Proben von Menhaden- und Sardinentrane gaben die Reaktion auch nach der Reinigung nicht. Teilweise hydrierte Trane geben die Reaktion sogar noch in Form von Seifen; auch durch Harzsäuren wird sie nicht gestört. Dagegen versagt sie bei vollständig hydrierten Tranen. Weniger gute Resultate erhielt J. Davidsohn⁶⁵⁾. Heller Waltran gab die Reaktion erst, wenn anstatt Essigsäure Essigsäureanhydrid verwendet wurde. Aber schon bei 25% Tran in Sonnenblumenöl versagte sie. Tranfettsäuren gaben die Reaktion nur zum Teil. Gehärtete Trane gaben sie sehr schön, und noch 5% wären nachzuweisen, wenn nicht gehärtetes Leinöl und Sojabohnenöl die Reaktion ebenfalls geben würden.

S. Ueno⁶⁶⁾ fand, daß eine japanische Bleicherde, die Kanbaraerde, beim Mischen mit Lebertran eine charakteristische blaugrüne Färbung annimmt, und glaubt diese Färbung zum Nachweis des Trans benutzen zu können.

⁵⁸⁾ Ar. d. Pharmacie **253**, 202 [1915]; Angew. Chem. **28**, II, 518 [1915].

⁵⁹⁾ Chem.-Ztg. **39**, 889 [1915].

⁶⁰⁾ Ann. Falsific. **7**, 130 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 418 [1914].

⁶¹⁾ Ann. Chimica appl. **1914**, II, 295; Seifensiederztg. **42**, 348 [1915].

⁶²⁾ Chem. Zentralbl. **1915**, I, 1187.

⁶³⁾ Chem.-Ztg. **39**, 14 [1915]; Angew. Chem. **28**, II, 129 [1915].

⁶⁴⁾ Seifenfabrikant **35**, 253; Angew. Chem. **28**, II, 297 [1915].

⁶⁵⁾ Seifensiederztg. **42**, 657 [1915]; Angew. Chem. **28**, II, 560 [1915].

⁶⁶⁾ Seifensiederztg. **42**, 783 [1915]; Angew. Chem. **28**, II, 560 [1915].

Nichtfette.

Das Fett des Wasserhuhns zeigt nach S. Blaha⁶⁷⁾ einen eigentümlich widerlichen Geruch, der auf flüchtige Basen zurückzuführen ist; Monomethylamin konnte nachgewiesen werden.

Baumann und Großfeld⁶⁸⁾ haben eine Methode zur Bestimmung der Benzoesäure in Milch, Butter, Margarine, Käse ausgearbeitet.

Ranzigkeit, Fettoxydation.

Nach Vintilescu und Popescu⁶⁹⁾ enthalten ranzige Fette Peroxyde und können daher durch die Hämoglobinreaktion (Blaufärbung mit Hämoglobininlösung und Guajakaktinctur) nachgewiesen werden. Beim Erhitzen der ranzigen Fette auf 120° verschwindet die Reaktion noch nicht, wohl aber bei 200°. Setzt man Fette der Luft aus, so geben sie die Reaktion schon nach 24—28 Stunden sehr deutlich, während ein ranziger Geruch und Geschmack erst nach 4—5 Tagen zu beobachten ist.

Ciamician und Silber⁷⁰⁾ haben Ölsäure in Gegenwart von Wasser in großen Kolben 7 Monate lang belichtet. Das Wasser enthielt flüchtige Fettsäuren, besonders Ameisensäure, Capronsäure, Nonylsäure. Im Destillationsrückstand ließen sich nachweisen Azelainsäure und Dioxystearinsäure (Schmelzp. 133°). Das Hauptprodukt der Autoxydation war ein in Petroläther unlösliches, dickes Öl, das noch nicht näher untersucht wurde.

N. J. A. Taverne⁷¹⁾ hat die von Fahrion (1912) empfohlene Baumwollgarnmethode für vergleichende Versuche sehr geeignet gefunden. Leinöl ergab die Sauerstoffzahl 12,9, in oxydiertem Sojabohnenöl ließen sich durch Titanschwefelsäure Peroxyde nachweisen. Nach W. McD. Mackey⁷²⁾ werden fette Öle auf reiner Wolle und Glaswolle rascher oxydiert als auf einem Gemisch von Wolle und Baumwolle.

Eine von E. B. Holland⁷³⁾ angegebene Methode zur Bestimmung der Acetylzahl bietet nichts Neues, außer, daß den acetylierten Fettsäuren Ceresin zugesetzt wird. Nach C. A. Browne⁷⁴⁾ sind die Acetylzahlen gemäß der alten Methode von Benedikt-Ulzer zuverlässiger als diejenigen nach Lewkowsch (direkte Acetylierung der Glyceride), weil z. B. die γ -Oxystearinsäure in Form ihres Glycerids acetylierbar ist, für sich allein nicht. Die Differenz zwischen der Säure- und Verseifungszahl oxydierter Öle wird auf γ -Lactone zurückgeführt.

Firnischchemie: Leinöl und Surrogate.

H. Salamon⁷⁵⁾ findet im Leinöl 1,21% Unverseifbares, davon sind 67,6% flüssig, 32,4% fest (Phytosterin).

Zum Bleichen des Leinöls empfiehlt Steinau⁷⁶⁾ eine neue, deutsche, auf chemischem Wege hergestellte Bleicherde, das Siltonit. Es soll die amerikanische Fullererde an Bleichwirkung um das 2—3 fache übertreffen und dabei weniger Öl aufsaugen.

G. Meyerheim⁷⁷⁾ bespricht sämtliche Öle, welche schon als Ersatz für Leinöl empfohlen wurden. Nur das Plukenetia- und das Perillaöl haben ein ähnlich hohes Trockenvermögen, sind aber nicht in genügenden Mengen zu haben. (Die Behauptung, daß die Verfälschung des Leinöls mit Mineralöl „außerordentlich weitgehe“, trifft in normalen Zeiten sicher nicht zu. D. Ref.)

Nach Ware und Schumann⁷⁸⁾ wird das Holzöl in Petrolätherlösung bei 0° durch eine petrolätherische Jodlösung vollkommen ausgefällt und läßt sich dadurch in Gemischen nachweisen.

Geblasene Öle, Linoxyn, Linoleum.

Die G. Schicht A.-G.⁷⁹⁾ ließ sich ein Verfahren zur Oxydation von Ölen, Fetten, Fettsäuren, Tranen schützen. Das Material wird durch Luft fein zerstäubt und auch durch das am Boden sich sammelnde Fett wird Luft durchgeblasen, so daß es immer von neuem durchgewirbelt und versprüht wird.

V. Kreybig⁸⁰⁾ meint, daß durch das Blasen des Leinöls eine Oxydation nur schwer und nach langer Zeit oder aber nur durch die Verwendung ganz besonders komplizierter Apparate erreicht werde, und daß das einfachste Bleichverfahren für Leinöl darin bestehe, daß man in demselben etwa 1% Benzoylsuperoxyd bei 60—70° auflöse. Diese Ansichten dürften nicht allgemein geteilt werden. Er beschreibt alsdann ein Verfahren⁸¹⁾, nach welchem das Leinöl schon in 2—3 Stunden gebleicht und in 8—10 Stunden in „Dicköl“ verwandelt wird. Hierzu ist zu bemerken, daß man unter Dicköl im allgemeinen ein polymerisiertes Leinöl, d. h. ein durch Erhitzen bei Luftabschluß verdicktes Öl versteht. Bei dem oben angeführten Verfahren dagegen wird in das Öl Luft eingeblasen, deren Sauerstoff durch einen Katalysator, z. B. durch auf Bimsstein fein verteiltes Eisenoxyd „aktiviert“ wird. Auffallen müssen auch die Kennzahlen der Fettsäuren eines derartig oxydierten Öles. Die Jodzahl war nur von 165,2 auf 143,1 gesunken, und dieser geringen Oxydation entsprechend waren auch nur 2,7% in Petroläther unlöslich. Dagegen war die Säurezahl von 196,7 auf 167,1, die Verseifungszahl von 197,9 auf 175,3, der Schmelzpunkt von 27° auf 19° gesunken.

Fritz und Zymandl⁸²⁾ teilen weitere Analysen von Linoxyn (hartes Waltonöl, weiches, rasch oxydiertes Leinöl) mit. (Die Hehnerzahl liegt im allgemeinen um 80 herum, und es wäre erwünscht, wenn bei derartigen Analysen auch das noch vorhandene Glycerin bestimmt und der „Differenz zu 100“ nachgegangen würde. D. Ref.)

H. Griff⁸³⁾ beschreibt ein „flüssiges Linoxyn“, das zwar für sich allein nicht trocknet, aber einem Leinölfirnis bis zu 25% zugesetzt werden kann, ohne daß seine Trockenkraft leidet. Auch als Spickmittel für dunkle Gewebe soll es geeignet sein. Säurezahl 15, Verseifungszahl 216, Glycerin nicht nachweisbar, in Alkohol in jedem Verhältnis löslich. Ein Destillationsversuch mit überhitztem Dampf ergab bei 180—200° ein blaßgelbes, in Alkohol leicht lösliches Destillat. (Es scheint sich um eine geblasene, flüssige Fettsäure zu handeln. D. Ref.)

Nach W. Schaefer⁸⁴⁾ entsteht ein linoxynartiger, aber stark eisenhaltiger Körper, wenn man pflanzliche Öle durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf desodoriert. Er sammelt sich als klebrige, schwarzbraune Masse in dem in die Abdampfleitung eingebauten Ölabscheider.

F. Fritz⁸⁵⁾ empfiehlt, bei der Linoleumfabrikation keinen Kaurikopal mehr zu verwenden, und teilt bei dieser Gelegenheit mit, daß vor dem Krieg ein Drittel des deutschen Linoleums ins Ausland ging. A. Maschke⁸⁶⁾ erzielt ein unbrennbares Linoleum durch Zusatz von Phosphorsäureestern des Phenols und seiner Substitutionsprodukte zur Linoleummasse. K. Miksch⁸⁷⁾ schrieb über Linoleumkitt.

Firnisse, Sikkative.

Die Diskussion darüber, ob man geblasene Resinatfirnisse als „gekochtes Leinöl“ bezeichnen

⁷⁸⁾ J. Ind. Eng. Chem. 7, 571 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 586 [1915].

⁷⁹⁾ Österr. Pat. 67 970 vom 15./8. 1913.

⁸⁰⁾ Farben-Ztg. 20, 742; Angew. Chem. 28, II, 378 [1915].

⁸¹⁾ D. R. P. 274 973; Angew. Chem. 27, II, 487 [1914].

⁸²⁾ Chem. Revue 22, 27; Angew. Chem. 28, II, 332 [1915].

⁸³⁾ Seifensiederztg. 42, 929, 993 [1915]; Angew. Chem. 29, II, 115 [1916].

⁸⁴⁾ Chem. Revue 22, 37; Angew. Chem. 28, II, 378 [1915].

⁸⁵⁾ Seifensiederztg. 42, 143; Angew. Chem. 28, II, 45 [1915].

⁸⁶⁾ D. R. P. 286 690; Angew. Chem. 28, II, 588 [1915].

⁸⁷⁾ Kunststoffe 5, 181; Angew. Chem. 28, II, 588 [1915].

⁶⁷⁾ Z. f. physiol. Chem. 89, 456 [1914]; Chem. Zentralbl. 1914, I, 1678.

⁶⁸⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 29, 397, 465 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 497 [1915].

⁶⁹⁾ J. Pharm. Chim. 12, 318 [1915]; Seifensiederztg. 43, 26 [1916].

⁷⁰⁾ Ber. 47, 640 [1914].

⁷¹⁾ Angew. Chem. 28, I, 249 [1915].

⁷²⁾ J. Soc. Chem. Ind. 34, 595 [1915]; Angew. Chem. 29, II, 33 [1916].

⁷³⁾ J. Ind. Eng. Chem. 6, 482 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 8 [1915].

⁷⁴⁾ J. Ind. Eng. Chem. 7, 30 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 516 [1915].

⁷⁵⁾ Seifensiederztg. 42, 557 [1915].

⁷⁶⁾ Farben-Ztg. 20, 557; Angew. Chem. 28, II, 378 [1915].

⁷⁷⁾ Kunststoffe 5, 50; Angew. Chem. 28, II, 297 [1915].

dürfe (1914), ging weiter⁸⁸⁾ und wurde dadurch neu angefaßt, daß eine Behörde die alten Oxydfirnisse vorschrieb und die Resinatfirnisse als „kalt bereitet“ ansprach. In einem Artikel: Über Leinölfirnis legte W. Fahrion⁸⁹⁾ die Sachlage nochmals dar und trat erneut dafür ein, daß die Frage: Was ist gekochter Firnis? durch klare Begriffsbestimmungen beantwortet würde. Eine umfangreiche Monographie: Über Leinölfirnis und andere Ölfirnisse von O. Prager⁹⁰⁾ enthält manches Beachtenswerte, aber auch manche Irrtümer. Was als „Ölharzfirnis“ beschrieben wird, ist „Lack“. Der Film besteht keineswegs aus Oxyfettsäuren, sondern aus deren Glyceriden. Die Oxydationsprodukte des Leinöls enthalten nicht mehr, sondern weniger ungesättigte Fettsäuren. Zinkoxyd gehört keineswegs zu den wirksamsten Sikkativen usw.

M. Toch⁹¹⁾ hat Versuche über die Rostschutzwirkung verschiedener Öle in der Art angestellt, daß gut gereinigte Stahlplatten mit dem Öl überstrichen und alsdann 1½ Jahre im Freien belassen wurden. Dabei übten trocknende Öle weder für sich, noch mit Sikkativen eine schützende Wirkung aus. Besser waren harzhaltige Holzölfirnisse, Kopalholzlacke, geblasene Firnisse und am besten Leinöl- und Holzölfirnisse, die durch Erhitzen verdickt wurden. (Diese Resultate würden also bestätigen, daß eine Vorpolymerisation die Eigenschaften eines Firnisses günstig beeinflußt. D. Ref.)

Ed. Girzig, Wien, erhielt verschiedene Patente auf die Herstellung von Firnissen aus halbtrocknenden Ölen und Tranen⁹²⁾. Die freien Fettsäuren und unter Umständen auch noch ein Teil des Neutralfettes werden als Seifen beseitigt und nur der verbleibende Rest einem Koch- oder Polymerisationsprozeß unterworfen. Demnach scheint es sich mehr um lithographische Firnisse zu handeln. Andererseits sollen aber die Produkte in der Wachstuch- und Linoleumindustrie Verwendung finden.

Taverne⁷¹⁾ fand die Behauptung Genthes (1906), die Sikkative seien im Uviollicht unwirksam, nicht bestätigt. Ein nach Genthes patentiertem Verfahren hergestelltes Uviol-Sojabohnenöl enthielt keine Peroxyde, trocknete sehr langsam und blieb klebrig. Von den Sikkativen fand Taverne das harzsaure Bleimangan am wirksamsten, ebenso fand er bestätigt, daß die Sikkative den Trockenprozeß nur beschleunigen, ohne ihn zu ändern.

Hylland und Lloyd⁹³⁾ behandelten Öle mit schwefliger Säure und Sauerstoff und maßen die gebildete Schwefelsäure. Der Prozeß wird durch Metalloxyde, welche in Form der Resinate im Öl gelöst werden, beschleunigt und zwar gemäß folgender Reihe: Cu, Co, Mn, Ni, Cr, Fe. Blei war ganz unwirksam. (Die Metalle wirken eben hier nicht ausschließlich sauerstoffübertragend. D. Ref.)

Wise und Duncan⁹⁴⁾ wollen die Elaeostearate (Tungate, holzölsäuren Salze) des Bleis, Mangans, Kobalts als Sikkative verwenden; die Manganverbindung soll am wirksamsten sein. (Der Vorschlag ist nicht neu, und der Vorteil, welchen die Holzölfettsäure gegenüber der Leinölfettsäure bieten soll, nicht recht einzusehen, um so weniger, als auch die Verfasser zu dem Schlusse kommen, daß nicht die Säure, sondern das Metall das wesentliche bei der Trockenwirkung ist. D. Ref.)

Zum Nachweis von Mangan in Firnissen, Sikkativen und Lacken hat J. F. Sacher⁹⁵⁾ eine empfindliche Methode (Rotfärbung des Chlorids mit Oxalsäure) angegeben.

(Fortsetzung folgt.)

⁸⁸⁾ Farben-Ztg. 20, 465, 881, 909 [1915].

⁸⁹⁾ Chem. Revue 22, 110 [1915]; Angew. Chem. 29, II, 140 [1916].

⁹⁰⁾ Seifensiederztg. 42, 853 usw. [1915]; Angew. Chem. 29, 140 [1916].

⁹¹⁾ J. Ind. Eng. Chem. 7, 510 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 587 [1915].

⁹²⁾ D. R. P. 286 049, 286 798, 288 268; Angew. Chem. 28, II, 460, 514, 641 [1915].

⁹³⁾ J. Soc. Chem. Ind. 34, 62 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 1091.

⁹⁴⁾ J. Ind. Eng. Chem. 7, 202 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 514 [1915].

⁹⁵⁾ Farben-Ztg. 20, 309; vgl. Angew. Chem. 28, II, 304 [1915].

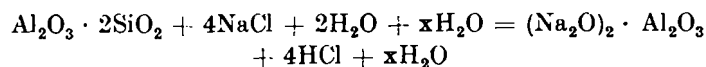
Die wichtigsten Fortschritte auf dem Gebiete der anorganischen Großindustrie im Jahre 1915.

Von HERM. VON KÉLER, LEVERKUSEN.

Salze der Alkalien.

(Schluß von S. 136.)

Alfred Hutchinson Cowles und The Electric Smelting and Aluminium Co., Seward, New Jersey¹¹⁸⁾, glühen feingemahlene Feldspat mit Kochsalz und Wasserdämpfen und gewinnen dadurch Verbindungen von Alkali, Kieselsäure und Tonerde, die reicher an Alkali sind als die Feldspate. Die Anreicherung an Alkali soll auf Grund der Gleichung:



erfolgen.

Melville F. Coolbaugh und Elwyn H. Quinney, Rapid City, South Dakota¹¹⁹⁾, mischen die Feldspate mit Kalkmilch, erhitzen die Masse bis zur gleichmäßigen Schmelzung und kühlen rasch ab. Das gemahlene Schmelzprodukt wird mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und durch Krystallisation Kalium- und Aluminiumsulfat gewonnen.

Durch Erhitzen einer Mischung der gemahlene Feldspate mit getrocknetem Magnesiumoxydchlorid auf schwache Rotglut gewinnen die Kaliwerke Großherzog von Sachsen, Akt.-Ges., Dietlas i. Rhöngebirge und Karl Hepke, Dorndorf a. d. Rhön¹²⁰⁾, ein Düngemittel. Die entstehende Salzsäure wirkt auf das Silicat aufschließend. Man arbeitet am besten in rotierenden Trommelöfen.

Um die Löslichkeit trockener Alkalisilicate zu erhöhen wird das Rohsilicat nach E. A. Patterson, North Tonawanda¹²¹⁾, mit Sand und Sodaschmelze mit 40 bis 50% Wasser versetzt und unter Rühren mit gespanntem Wasserdampf behandelt. Es findet dadurch ein Wassereintritt in die Zusammensetzung des Silicates statt (etwa 19%), und man erhält eine bröcklige Masse, die sich leicht pulverisieren läßt und in Wasser sehr gut löslich ist.

Braungefärbte Rohwasserglaslösungen klären I. G. Vail Chester und I. D. Charter, Landsdowne, Pennsylvania¹²²⁾, indem sie die etwa 40° Bé. starke Lösung in einem geschmolzenen Gefäß unter Druck erwärmen. Rühren ist dabei unnötig.

Die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.¹²³⁾, erzeugt wasserfreie, hochprozentige Hydrosulfite, indem sie die Lösung in einfachen, eisernen Vakuumpfannen unter fortwährendem Rühren bei Temperaturen von 30–35° bis zur Trockene eindampft und dann die Masse unter Steigerung der Temperatur auf 100° völlig trocknet. Da alle Klumpenbildung vermieden wird, tritt keine Zersetzung ein.

Salze der Erdalkalien.

Zur Gewinnung von Bariumhydrat erhitzen Sp. B. Newberry und H. N. Berett, Baybridge, Ohio¹²⁴⁾, ein Gemisch von Bariumsulfat und Magnesia in einem zylindrischen Revolverofen auf etwa 1500°. Es entweicht dabei schweflige Säure und Sauerstoff. Durch Auslaugen des zerkleinerten Reaktionsproduktes mit heißem Wasser und Krystallisieren erhält man Bariumhydrat.

Ferdinand Moritz Meyer, Saarbrücken, fabriziert Schwefelbarium in kontinuierlichem Betriebe. Er führt ein Gemisch von Schwespat und Kohle in einen Drehofen auf derselben Seite wie die Brenngase ein. Es bewegen sich also das Brenngut und die Feuergase in der-

¹¹⁸⁾ V. St. A. Pat. 1 123 693 vom 5./1. 1915.

¹¹⁹⁾ V. St. A. Pat. 1 125 007 vom 12./1. 1915.

¹²⁰⁾ D. R. P. 286 187; Angew. Chem. 28, II, 487 [1915].

¹²¹⁾ V. St. A. Pat. 1 119 720 vom 1./12. 1914.

¹²²⁾ V. St. A. Pat. 1 132 640 vom 23./3. 1915.

¹²³⁾ D. R. P. 280 555; Angew. Chem. 28, II, 83 [1915].

¹²⁴⁾ V. St. A. Pat. 1 106 578 vom 11./8. 1914.

¹²⁵⁾ D. R. P. 284 398; Angew. Chem. 28, II, 293 [1915].

Man sieht, daß die Flüssigkeit in dieser Zusammensetzung sich zur gasanalytischen Sauerstoffabsorption nicht eignet. Als aber nur so viel Alkali zur Verseifung verwendet wurde, als nötig ist, um das Trikaliumsalz zu bilden, war das

Bild sogleich ein anderes. Dabei machte es bei den angewendeten Konzentrationen wenig Unterschied, ob mit 6 Molen KOH oder NaOH verseift wurde:

Dauer des Schüttelns	50 ccm Luft gingen in Lösung von KOH zurück auf	50 ccm Luft gingen in Lösung von NaOH zurück auf	100 ccm Luft gingen zurück auf
1 Minute	39,7 ccm, 39,6 ccm	— —	86 ccm (KOH)
2 Minuten	39,6 „ 39,6 „	— —	79,8 ccm
3 „	39,6 „ 39,6 „	39,8 ccm, 39,8 ccm	79,3 ccm 79,4 ccm (NaOH)

Als noch besser erwies sich eine Lösung, die etwas mehr als 6 Mole KOH auf 1 Mol Triacetyloxyhydrochinon enthielt, weil diese Verbindung selbst nach längerem Stehen im Exsiccator über Kalk und Schwefelsäure nicht alles anhaftende Essigsäureanhydrid verliert. Ich empfehle deshalb statt der in einer vorläufigen Mitteilung¹⁹⁾ gegebenen Vorschriften zur Darstellung alkalischer Oxyhydrochinonlösung die folgende: 20 g Triacetyloxyhydrochinon werden in einem Erlenmeyerkolben in wenig Wasser suspendiert und mit einer Lösung von 40 g KOH in 80 ccm Wasser versetzt. Sogleich wird der Kolben mit einem Kork verschlossen, der in doppelter Durchbohrung zwei passend gebogene Glasröhren enthält. Durch die eine der Glasröhren leitet man einen starken Strom von Wasserstoff ein. Die Verseifung des Triacetylderivates beginnt sofort nach dem Zusatz der Kalilauge unter Erwärmung der Flüssigkeit und ist im Laufe von 10—15 Minuten beendet. Das Triacetylderivat

ist dann völlig gelöst. Nun läßt man erkalten, füllt die Lösung in die Pipette ein und setzt so viel Wasser zu, daß die Pipette sachgemäß gefüllt ist.

Diese Lösung absorbierte den Sauerstoff von 100 ccm Luft bei tüchtigem Schütteln schon in einer halben Minute vollkommen. 100 ccm 95%igen Sauerstoffs waren nach 1—2 Minuten langem Schütteln völlig absorbiert. Als bei einem noch höher prozentigen Sauerstoff Parallelversuche mit der Hempelschen und der oben erwähnten Lösung gemacht wurden, ging das Volumen von 100 ccm Sauerstoff im ersten Fall auf 2 ccm, im zweiten Fall auf 2,2 ccm zurück. Das Oxyhydrochinon ist in alkalischer Lösung somit ein ebenso gutes Absorptionsmittel wie Pyrogallol.

Erlangen, Chemisches Universitätslaboratorium.

[A. 16.]

Die Fettanalyse und die Fettchemie im Kriegsjahre 1915.

Von Dr. W. FAHRION.

(Fortsetzung von Seite 142.)

Ölfarben.

Von hohem Interesse ist eine Arbeit von W. Ostwald⁹⁶⁾ über den Einfluß der Korngröße der Farbkörper auf die Farbe, Deckkraft und Ausgiebigkeit der Anstriche, wobei für diese drei Eigenschaften genaue Begriffsbestimmungen aufgestellt wurden.

Nach Versuchen von M. Bottler⁹⁷⁾ sind die Angriffe gegen die heutigen Rostschutzanstriche nicht gerechtfertigt; es gibt eine ganze Anzahl solcher, die allen Ansprüchen gerecht werden.

Für billige Farben wird manchmal an Stelle von Firnis eine Leinölemulsion verwendet⁹⁸⁾. Zur Emulsionierung kann man ein Präparat „Emulgen“ benutzen, das folgende Zusammensetzung hat: Tragant 10, Gummi arabicum 5, Glycerin 20, Alkohol 10, Wasser 55.

Bei der Zerstörung von Ölfarbenanstrichen können nach A. Gardner⁹⁹⁾ auch Schimmelpilze beteiligt sein.

Ein Artikel von O. Ward¹⁰⁰⁾ belehrt über moderne Abbeizmittel zur Entfernung von Anstrichen.

Das amerikanische „Bureau of Standards“ hat eine Broschüre über Zusammensetzung, Eigenschaften und Untersuchung von Druckfarben herausgegeben¹⁰¹⁾. Der Analysengang wurde von Tuttle und Smith¹⁰²⁾ ausgearbeitet. Der ölhaltige Bestandteil wird durch Behandeln mit Äther-Petroläther und nachheriges Zentrifugieren gewonnen. Die Bestimmungen erstrecken sich auf Leinöl, Hartharze, Kolophonium, Harzöl, Mineralöl und bituminöse Stoffe. (Der Analysengang ist nicht ganz einwandfrei, zur Bestimmung des Unverseifbaren soll die wässrige Seifenlösung mit Petroläther ausgeschüttelt, und zur Bestimmung des Kolophoniums soll die veraltete Gladding'sche Methode angewendet werden. D. Ref.)

¹⁹⁾ Ber. 48, 2006 [1915].

⁹⁶⁾ Kolloid-Z. 16, 1; Angew. Chem. 28, II, 276 [1915].

⁹⁷⁾ Kunststoffe 5, 232 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 63 [1915].

⁹⁸⁾ Organ für den Öl- und Fetthandel 1915, 257.

⁹⁹⁾ Farben-Ztg. 20, 1341 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 63 [1915].

¹⁰⁰⁾ Seifensiederztg. 42, 31; Angew. Chem. 28, II, 193 [1915].

¹⁰¹⁾ Farben-Ztg. 20, 1310, 1337 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 63 [1915].

¹⁰²⁾ Farben-Ztg. 20, 909 [1915].

Standöl, Dicköl.

Eine wertvolle Arbeit über die Polymerisation trocknender Öle verdanken wir R. S. Morell⁶²⁾. Im Leinöl nimmt er gemischte Glyceride an, deren Fettsäuren austauschbar sind. Das erste Stadium der Polymerisation kennzeichnet sich durch ein teilweises Unlöslichwerden in Aceton; der unlösliche Anteil zeigte das doppelte Molekulargewicht des ursprünglichen Öls. Durch Vakuumdestillation der Fettsäuren des acetonlöslichen Teils wurde eine flüssige Fettsäure der Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_2$ oder $C_{18}H_{34}O_2$ erhalten; Molekulargewicht 289, Jodzahl 139—140. Die Fettsäuren des acetonunlöslichen Teils gaben eine feste Fettsäure von derselben Zusammensetzung; Schmelzp. 31 bis 32°, Jodzahl 109. Erst in einem zweiten Stadium der Polymerisation entsteht auch ein in Petroläther unlöslicher Körper, den Morell als ein Polymerisationsprodukt des Linolensäureglycerids auffaßt. Das Holzöl verhält sich ähnlich wie das Leinöl, bei ihm nimmt Morell außer der Polymerisation noch eine Ringbildung an, welche dem Festwerden vorausgeht.

Nach Krumbharr¹⁰³⁾ ist ein vorheriges Erhitzen des Holzöls auf über 200° aus dem Grunde nötig, weil sonst die Anstriche rissig werden. Zur Verhütung des Gerinnens sind viele Vorschläge gemacht worden (z. B. D. R. P. 243 845, 245 643, 246 443, 257 601, 261 403, 274 971), die sich aber alle nicht bewährten. Es bleibt nur ein Zusatz von Leinöl oder von Kolophonium. Ersteres wirkt nur schwach, während umgekehrt schon einige Prozente Holzöl im Leinöl genügen, um bei genügend langem Erhitzen eine Gerinnung herbeizuführen. Die saure Reaktion des Kolophoniums ist notwendig, neutrale oder schwach saure Harzkörper vermögen die Gerinnung nicht hintanzuhalten. Daß festgewordenes Holzöl sich beim Weitererhitzen wieder verflüssigt, bestreitet Krumbharr. Die Redaktion der Farben-Zeitung bemerkt dazu, daß eine Wiederverflüssigung wohl eintrete, aber unter so starker Zersetzung, daß das Produkt technisch wertlos sei.

Ware und Schumann⁷⁸⁾ fanden für die Fettsäuren aus festgewordenem Holzöl das doppelte Molekulargewicht der ursprünglichen. Durch vorheriges Blasen wird das Gerinnen sehr beschleunigt. Erhitzt man das Holzöl kurze Zeit auf 350°, so tritt auch schon eine Polymerisation und eine Bildung unverseifbarer Stoffe ein, aber das Öl kann

¹⁰³⁾ Farben-Ztg. 20, 877 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 416 [1915].

nachher sehr lange Zeit auf 150° erhitzt werden, ohne zu gerinnen.

In Amerika werden immer noch die sog. „burnt oils“ dargestellt, d. h. man erhitzt das Leinöl in kleinen, offenen Kesseln, zündet es an und läßt es unter Umrühren so lange brennen, bis die gewünschte Konsistenz erreicht ist. Daneben werden aber auch richtige Standöle bzw. lithographische Firnisse durch Erhitzen des Leinöls auf 300° hergestellt, welche naturgemäß heller sind und keinen Ölverlust mit sich bringen¹⁰⁴).

Court und Baur¹⁰⁵) bewirken beim Leinölkochen einen vollständigen Luftabschluß dadurch, daß das Kochgefäß vollständig gefüllt wird und mit einer, kaltes Leinöl enthaltenden Vorlage kommuniziert. Die Produkte sind sehr hell.

Taverne⁷¹) hat das Sojabohnenöl auf seine Polymerisationsfähigkeit geprüft. Das Öl blieb noch bei 20-tägigem Erhitzen auf 200° dünnflüssig. Nach 17-tägigem Erhitzen auf 250° war es fest, rotbraun, zu Fäden ausziehbar und nicht mehr in Benzol löslich. Bei 300° wurde es in 7 Tagen fest, wenn ihm vorher 1% hochoxydiertes Öl zugesetzt wurde.

Lacke.

Sämtliche Rohmaterialien der Lackindustrie: Harze, trocknende Öle, Lösungsmittel sind durch den Krieg gewaltig verteuert worden. Kolophonium führte Deutschland früher für einige 30 Millionen M jährlich ein, davon $\frac{4}{5}$ aus Nordamerika. Um dem heutigen Mangel abzuweichen, hat man in Deutschland wieder begonnen, das sog. Scharrharz zu sammeln. Nach W. Storrant¹⁰⁶) liefert aber das Fichtenharz weder Kolophonium, noch Terpentinöl, und die Kiefer liefert überhaupt kein Scharrharz, sie muß vorher angezapft werden. Er glaubt aber, daß bei richtiger Organisation Deutschland seinen gesamten Harzbedarf selber decken könnte. Nach Andrés¹⁰⁷) liefert die deutsche Kiefer nur wenig Harz. In Österreich — wo die Harzgewinnung niemals ganz aufhörte, und die jährliche Produktion auf 5000 t geschätzt wird — wird die Schwarzkiefer, *Pinus austriaca*, geharzt. Dem spanischen Kolophonium wurde zu Unrecht eine geringe Qualität nachgesagt, es stammt, wie das französische, von der Strandkiefer, *Pinus maritima*¹⁰⁸).

Einen gewissen Ersatz für das Kolophonium bieten die Cumaronharze. M. Bottler¹⁰⁹) berichtete über ihre Darstellung und ihre Eigenschaften. Nach A. Koch¹¹⁰) beträgt die Produktion (bei der Raffination des Schwerebenzols mit Schwefelsäure) etwa 50 000 t monatlich; es handelt sich hier um Gemische von tetramolekularem Cumaron und tetramolekularem Inden.

Auch die durch Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd gewonnenen Kunstharze werden zur Lackfabrikation herangezogen. Die Bakelite G. m. b. H. hat ein diesbezügliches Patent erhalten¹¹¹). Die Behauptung, daß derartigen Lacken eine besondere, keimtötende Wirkung zukomme, trifft aber nicht zu¹¹²).

Auf einen Artikel von O. Prager: Die künstlichen Hartharze, ihre Herstellung und Verwendung¹¹³) sei verwiesen.

Reichhold, Flügger und Boecking¹¹⁴) wollen die durch die Kopalschmelze verursachten Verluste dadurch vermeiden, daß sie die Harze mit Schwefel oder Selen erhitzen.

P. Pooth¹¹⁵) hat in einem dankenswerten Artikel die verschiedenen Anschauungen über die Konstitution der

Abietinsäure zusammengetragen. Ihre Bruttoformel $C_{20}H_{30}O_2$ steht heute fest; P o o t h hält die Abietinsäure eher für ein Reten- als für ein Terpendderivat. L. P a u l¹¹⁶) glaubt das Kolophonresen in Form einer zähen, plastischen Masse isoliert zu haben. (Ob dieses Resen tatsächlich sich für die Lackfabrikation besser eignet als die Abietinsäure, dürfte doch einigermaßen fraglich sein. D. Ref.) Was P a u l sonst in den letzten Jahren über das Kolophonium vorgebracht hat, wies W. F a h r i o n¹¹⁷) als ungenügend begründet zurück.

M. Bottler¹¹⁸) berichtet über Emaillacke von hoher Alkalibeständigkeit, während die gewöhnlichen Ölfarbenanstriche schon durch Seife geschädigt werden.

Nach H. Wolff¹¹⁹) können tranfreie Firnisse und Lacke einen tranähnlichen Geruch aufweisen, wenn sie bei der Herstellung überhitzt wurden.

R. Majima¹²⁰) ist es gelungen, die Konstitution des Hauptbestandteiles des Japanlacks, des Urushiols, aufzuklären. Sein Reduktionsprodukt, das Hydrourushiol, $C_{21}H_{36}O_2$, ist 1-n-Pentadecyl-2,3-dioxybenzol, $C_6H_3(OH)_2 \cdot (CH_2)_{14} \cdot CH_3$.

Um Grundlagen für die Herstellung von Spirituslacken zu erhalten, hat O. Prager¹²¹) die verschiedenen Harze in Spiritus gelöst und das Verhalten dieser Lösungen für sich und beim Aufstreichen und Trocknen auf Holz, Glas, Weißblech, Papier, Leder studiert. Als Ersatz für das nicht mehr aufzutreibende Ricinusöl dient Leinölfettsäure, und Olein. Holzölfettsäure macht den Anstrich leicht matt. Auch Kopalöl, Rosmarinöl, Lavendelöl u. dgl. können in beschränktem Maße die Aufgabe, einen Lack elastisch zu erhalten, erfüllen¹²²).

Methoden zur Bestimmung des Methyl- und Äthylalkohols in Spirituslacken haben Knight und Lincoln¹²³) ausgearbeitet.

Die Chemische Fabrik Dr. H. Noerdlingen, Flörsheim¹²⁴) behandelt Holzteer oder Holzteeröl mit konzentrierter Schwefelsäure, den gewaschenen Rückstand mit Wasserdampf oder mit geeigneten Lösungsmitteln. Der nunmehrige Rückstand ist asphaltartig, in Alkohol nahezu vollständig löslich und daher ein gutes Rohmaterial für Spirituslacke.

Über die Terpentingewinnung in Rußland schrieb A. Kind¹²⁵). M. Toch¹²⁶) hat eingehende Untersuchungen über die Kennzahlen, die prozentische Zusammensetzung des Kienöls, sowie über sein Verhalten bei der Destillation und bei der freiwilligen Verdunstung angestellt. Als Terpentinersatzmittel kam schon vor dem Krieg außer Benzin auch Benzol in Betracht. Zum Nachweis von Benzol im Benzin benutzt K. Dietrich¹²⁷) den roten Farbstoff des Drachenblutharzes, der in Benzin unlöslich, in Benzol löslich ist. A. A. Besson¹²⁸) macht darauf aufmerksam, daß sowohl das Terpentinöl als das Sangajol bei der Wasserdampfdestillation eine gewisse Menge fester Körper hinterlassen, welche bei der Lackanalyse die Säure- und Verseifungszahl wesentlich beeinflussen können. Die gute Lösungsfähigkeit des Sangajols wird darauf zurückgeführt, daß es aus einer aromatischen Kohlenwasserstoffen reichen Rohnaphta stammt¹²⁹). Als Harzlösungsmittel wurden auch vorgeschlagen: Acetylentetrachlorid, Mono- und Dichlorbenzol,

¹¹⁶) Chem. Revue 22, 30 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 337 [1915].

¹¹⁷) Chem. Revue 22, 97 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 137 [1915].

¹¹⁸) Kunststoffe 5, 157; Angew. Chem. 28, II, 514 [1915].

¹¹⁹) Farben-Ztg. 20, 885 [1915].

¹²⁰) Ber. 48, 1593; Majima und Tahara, Ber. 48, 1606 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 90, 91 [1915].

¹²¹) Seifensiedertg. 42, 218; Angew. Chem. 28, II, 416 [1915].

¹²²) Farben-Ztg. 20, 1138 [1915].

¹²³) J. Ind. Eng. Chem. 7, 837 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 1319.

¹²⁴) D. R. P. 286 650; Angew. Chem. 28, II, 514 [1915].

¹²⁵) Farben-Ztg. 20, 1138; Angew. Chem. 28, II, 513 [1915].

¹²⁶) J. Soc. Chem. Ind. 33, 576 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 45 [1915].

¹²⁷) Farben-Ztg. 20, 1281; vgl. Angew. Chem. 28, III, 601 [1915].

¹²⁸) Chem.-Ztg. 39, 455 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 588 [1915].

¹²⁹) Farben-Ztg. 20, 715 [1915].

¹⁰⁴) Vgl. Farben-Ztg. 20, 1338 [1915] (siehe Fußnote 101).

¹⁰⁵) D. R. P. 279 140; Angew. Chem. 27, II, 641 [1914].

¹⁰⁶) Farben-Ztg. 20, 100, 1113; Angew. Chem. 28, II, 513 [1915].

¹⁰⁷) Farben-Ztg. 20, 1232; Angew. Chem. 28, II, 586 [1915].

¹⁰⁸) Farben-Ztg. 20, 1163 [1915].

¹⁰⁹) Kunststoffe 5, 277 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 139 [1915].

¹¹⁰) Seifenfabrikant 34, 121; Angew. Chem. 28, II, 128 [1915].

¹¹¹) D. R. P. 286 568; Angew. Chem. 28, II, 457 [1915].

¹¹²) Seifensiedertg. 42, 675 [1915].

¹¹³) Seifensiedertg. 42, 686; Angew. Chem. 28, II, 586 [1915].

¹¹⁴) D. R. P. 282 959; Angew. Chem. 28, II, 218 [1915].

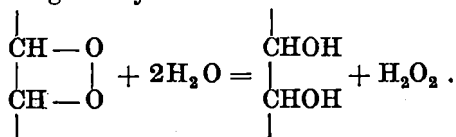
¹¹⁵) Farben-Ztg. 20, 1056; Angew. Chem. 28, II, 513 [1915].

Chlorhydrine, Tetrachlorkohlenstoff, Methyläthylketon¹³⁰⁾. Über die physiologische Wirkung des Tetrachlorkohlenstoffs hat Becker¹³¹⁾ Versuche angestellt. Sie führten zu dem Resultat, daß man es für Lackzwecke nicht mehr verwenden sollte. Tetrachloräthan wurde eine Zeitlang zum Verdünnen der Lacke verwendet, mit welcher die Tragflächen der Flugzeuge imprägniert werden. Es traten aber wiederholt Erkrankungen und sogar Todesfälle ein, so daß seine Anwendung verboten wurde¹³²⁾. Der aus dem Teer stammenden „Solventnaphtha“ wird eine besonders hohe lösende Wirkung für Harzkalk nachgesagt, doch ist ihr unangenehmer Geruch nicht vollständig zu beseitigen.

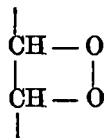
Trockenprozeß.

Taverne⁷¹⁾ erhielt bei der graphischen Darstellung der Sauerstoffaufnahme des Sojabohnenöls, wie Genthe (1906) beim Leinöl, S-förmige Kurven, welche aber nach seiner Meinung eine Autoxykatalyse nicht beweisen. Vielmehr kommt er zu der auch vom Ref. vertretenen Anschauung, daß der Trockenprozeß auf einer direkten Autoxydation beruht, und die Sikkative echte Katalysatoren sind. Ebenso nimmt er neben den Oxydationsvorgängen Polymerisation und Kondensation an. Nach 10 tägigem Erhitzen des Sojabohnenöls unter Luftzutritt auf 151° war sein Molekulargewicht von 710 auf 1730 gestiegen.

Eine neue Theorie über den Trockenprozeß bzw. über die chemischen Vorgänge bei der Autoxydation des Leinöls hat v. Kreybig⁸⁰⁾ aufgestellt. Er gibt zwar zu, daß primär molekularer Sauerstoff an die Doppelbindungen angelagert wird, glaubt aber, daß die so entstehenden Peroxyde sekundär mit Wasser reagieren, unter Bildung von Wasserstoffsperoxyd, welches auf das Öl bleichend wirkt, und von hydroxylhaltigen Oxyssäuren:



Nun findet bekanntlich der Trockenprozeß auch bei Abschluß jeder Luftfeuchtigkeit statt. Dabei entsteht allerdings sekundär Wasserdampf, der aber, wie Mulder gezeigt hat, entweicht. Außerdem kann es heute kaum mehr zweifelhaft sein, daß die Gruppe



nicht mehr das primäre Peroxyd, sondern schon ein Umlagerungsprodukt desselben charakterisiert. Diese Gruppe wird aber auch mit Essigsäureanhydrid reagieren, so daß die Acetylzahlen oxydierter Leinöle kein sicherer Beweis für Hydroxylgruppen sind. Neu ist schließlich noch, daß v. Kreybig in seinen oxydierten Leinölen „unverseifbare Anhydride“ findet.

A. de Waele¹³³⁾ hat festgestellt, daß sich bei der Oxydation des Leinöls bis zum Festwerden der Gehalt an gesättigten (festen) Fettsäuren nicht ändert.

H. H. King¹³⁴⁾ behauptet, daß beim Trockenprozeß außer Kohlensäure auch Kohlenoxyd entsteht nach C. A. Klein¹³⁵⁾ handelt es sich aber um Ameisensäure.

F. Fritz¹³⁶⁾ regt an, die beim Trockenprozeß des Leinöls entstehenden flüchtigen Substanzen nutzbar zu machen. Ihre Menge beträgt bis zu 15% des

Leinöls, darunter 5% Ameisensäure. Er denkt, besonders im Hinblick auf die Kohlensäure, an eine Fabrikation von Bleiweiß. Derselbe¹³⁷⁾ konnte bei einem Leinölfirnis mit 2% Mennige, bei 200° hergestellt, die hemmende Einwirkung der Luftfeuchtigkeit auf den Trockenprozeß sicher nachweisen. Er glaubt, daß in trockener Luft mehr flüchtige Substanzen weggehen; die Oxydationshäuser der Linoleumfabriken liefern im Winter 6–10% mehr Linoxyn als im Sommer. Schließlich wendet sich Fritz¹³⁸⁾ gegen die Ansichten von J. Hertkorn, laut welchen der Trockenprozeß an die saure Reaktion des Leinöls gebunden sei, sich bei neutralem Öl verlangsame, auch durch Erdalkalien gehemmt und durch Alkalien und Seifen vollkommen aufgehoben werde. Fritz konnte diese sämtlichen Behauptungen widerlegen, auch fand er weder Ozon, noch salpetrige Säure. (Ich habe wiederholt darauf hingewiesen, daß den Theorien Hertkorns jede experimentelle Begründung fehlt. D. Ref.)

Hyland und Lloyd⁹³⁾ glauben aus ihren Versuchen über die Sauerstoffaufnahme von Ölsäure, Äthyloläat, Olivenöl schließen zu können, daß feuchte Luft die Autoxydation freier Fettsäuren beschleunigt, dagegen die völlige Oxydation von Glyceriden verhindert.

Fettreduktion.

F. Nord hat den Ref. freundlichst darauf aufmerksam gemacht, daß zur Hydrierung der Fette nach dem Prinzip der Methode Skita diese Methode zweckmäßig in einigen Punkten abgeändert wird. Die betreffenden Versuche sind in Nords Dissertation¹³⁹⁾ beschrieben, und die Apparatur wird durch Abbildungen erläutert. Zuerst wurden die Fette mit Hilfe von Alkohol in homogene Mischung mit der Palladiumchlorürlösung gebracht. Es zeigte sich aber, daß der Alkohol durch geringe Mengen eines Emulgierungsmittels, nämlich 0,2% des Fettes an Gummi arabicum ersetzt werden kann. Tragant wirkte weniger günstig. Ferner erwies es sich als vorteilhaft, das Hydrierungsgemisch erst zu erwärmen und dann erst Wasserstoff einzuleiten, weil auf diese Weise das Palladium in feinerer Verteilung ausgeflockt wird. Das Hydrierungsgemisch war im allgemeinen folgendes: 50 g Öl, 10 ccm 1%ige Palladiumchlorürlösung, 10 ccm 1%ige Gummilösung, 10 ccm konzentrierte Salzsäure. Beim Ricinusöl werden sekundär auch die Hydroxylgruppen abgespalten. Beim Japantran erwies sich das Weglassen der Salzsäure als vorteilhaft.

Der Streit Erdmann-Normann (1914) ging auch im letzten Jahre weiter. Als Beweise für die Entstehung eines Nickelsuboxyds aus Nickeloxyd bei der katalytischen Hydrierung führte Erdmann¹⁴⁰⁾ an, daß der gebrauchte Katalysator keine elektrische Leitfähigkeit zeigt und eine wässrige Lösung von Phosphormolybdänsäure hellblau färbt. Aber nach Normann¹⁴¹⁾ gibt die letztere Reaktion auch metallisches Nickel, und die mangelnde Leitfähigkeit ist auch kein Beweis. Ein gebrauchter Katalysator kann 12% metallisches Nickel enthalten und doch nicht leiten. Durch einen Stabelektromagneten ist zwar in solchen Fällen eine Fraktionierung möglich, aber die erhaltenen Metallkörner dürften nicht zerrieben werden, weil sie nur oberflächlich reduziert sein können. Das nach Moore hergestellte Nickelsuboxyd zeigt eine sehr geringe, nach seiner Verwendung zur Härtung dagegen eine beträchtliche Leitfähigkeit. Auch die Carbonylreaktion bietet große Schwierigkeiten, bei richtiger Ausführung kann man aber damit metallisches Nickel noch bei 50 und sogar bei 30° nachweisen. Nickeloxydul wird durch Kohlenoxyd nicht reduziert, auch Aldehyde vermögen die Nickeloxye nicht zu reduzieren. Nickeloxydul mit 4–7% Nickelmetall wirkt bei der Fetthärtung noch stark katalytisch, ersteres funktioniert lediglich als anorganischer Träger.

¹³⁰⁾ O. Hilwitz, Seifensiederztg. 42, 625; Angew. Chem. 28, II, 514 [1915].

¹³¹⁾ Collegium 1915, 258; Angew. Chem. 28, II, 514 [1915].

¹³²⁾ Farben-Ztg. 20, 931 [1915].

¹³³⁾ Analyst 39, 389 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 297 [1915].

¹³⁴⁾ J. Ind. Eng. Chem. 7, 502 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 587 [1915].

¹³⁵⁾ J. Ind. Eng. Chem. 7, 99 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 642 [1915].

¹³⁶⁾ Angew. Chem. 28, I, 272 [1915].

¹³⁷⁾ Chem. Revue 22, 19 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 275 [1915].

¹³⁸⁾ Chem. Revue 22, 60 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 514 [1915].

¹³⁹⁾ Karlsruhe 1912. Skita erwähnt die Versuche in seinem Buche nicht.

¹⁴⁰⁾ Erdmann und Rack, Seifensiederztg. 42, 3 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 220 [1915].

¹⁴¹⁾ Seifensiederztg. 42, 46 [1915]; Normann und Pungs, Chem.-Ztg. 39, 29 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 129 [1915].

Durch Messung der Wasserstoffe, welchen gebrauchte Katalysatoren mit Schwefelsäure liefern, läßt sich die Gegenwart von metallischem Nickel in allen Fällen nachweisen, auch wenn man die Existenz eines Nickelsuboxyds annimmt. Erdmann¹⁴²⁾ gab zu, daß die Blaufärbung mit Phosphorwolframsäure nur eine stattgehabte Reduktion anzeigt, und führte als positive Beweise für die Bildung des Nickelsuboxyds außer der mangelnden Leitfähigkeit die folgenden an: Der Katalysator verteilt sich im Öl mit schwarzer Farbe, metallisches Nickel tut das nie. Mit Katalysatormengen, welche beim Nickel ganz unwirksam sind, lassen sich beim Nickeloxyd Öle härten. Der gebrauchte Nickeloxyd-katalysator zeigt einen hohen elektrischen Widerstand, welcher mit der Temperatur abnimmt. Dieses Verhalten ist typisch für die Metalloxyde. Metallisches Nickel in feiner Verteilung wirkt erst wasserstoffübertragend, wenn man es nach dem von E. C. Kayser¹⁴³⁾ erfundenen Verfahren auf Kieselgur niederschlägt. Dazu bemerkte Normann¹⁴⁴⁾, daß die schwarze Farbe und die gute Wirksamkeit des Katalysators lediglich eine feine Verteilung des Nickelmetalls, aber nicht die Gegenwart eines Suboxyds beweisen. Metallisches Nickel nach Patent Siveke ist auch ohne Kieselgur wirksam. Letzteres wurde in England bei Crosfield lange vor 1911 angewendet, Kayser hat das Verfahren dort kennen gelernt und später ein amerikanisches Patent darauf erhalten. Nach Erdmann¹⁴⁵⁾ waren für die Erteilung seines Patentbeschlusses Versuche ausschlaggebend, welche vor einer Kommission des Patentamtes ausgeführt wurden und zeigen, daß 5 g Nickeloxyd zur Härtung von 1 kg Öl genügen, während die entsprechende Menge Nickel, aus 5 g Oxyd durch Reduktion bei 260–280° erhalten, sich im Öl nicht kolloidal verteilen und keine Härtung bewirken. Die Entstehung von Nickelmetall muß vermieden werden, aber selbst, wenn sie partiell eintritt, so kommt die katalytische Wirkung dem Oxyd zu. Bei Gegenwart von Suboxyd ist die Carbonylmethode nicht beweisend, weil folgende Reaktion eintritt: $\text{Ni}_2\text{O} + \text{CO} = 2\text{Ni} + \text{CO}_2$, und zwar um so stärker, je höher die Temperatur. Normann und Pungs haben wahrscheinlich mit unreinigtem, reduzierenden Substanzen enthaltendem Öl gearbeitet, vielleicht enthielt auch ihr Nickeloxyd schon Nickel. Beides bestritt Normann¹⁴⁶⁾ durchaus und blieb auf seinem Standpunkt: keine Fetthärtung ohne gleichzeitige Anwesenheit von Metall.

Auf die Seite Erdmanns stellten sich auf Grund einer Experimentaluntersuchung Siegmund und Suida¹⁴⁷⁾. Sie härteten im Glasgefäß Lein-, Baumwoll-, Rüben-, Sesamöl und verwendeten als Katalysatoren voluminöses Nickeloxydul, metallisches Nickel, basisches Nickelcarbonat, Nickelformiat, basisches, nickelhaltiges Nickelcarbonat. Die Härtung gelang bei 230–260° in allen Fällen ohne Überdruck; die Reaktionsgeschwindigkeit war am größten beim Nickeloxydul, am kleinsten beim metallischen Nickel. Die gebrauchten Katalysatoren wurden mit Benzol im Kohlensäurestrom gereinigt und stellten dann dunkle Pulver dar, welche aber fettsaures Nickel enthielten. Nach Abzug desselben war der Sauerstoffgehalt immer noch höher, als ihn die Formel Ni_2O verlangt. Die Nickeloxydulkatalysatoren entsprachen nach der Härtung der Zusammensetzung Ni_2O und enthielten höchstens Spuren von Nickel. Alle gebrauchten Katalysatoren waren magnetisch und nur schwach leitfähig. Die Verfasser kamen zu folgendem Resultat: Die katalytische Wirkung ist einem niederen Oxyd des Nickels zuzuschreiben; der ungesättigte Zustand der Öle verhindert die Bildung des Nickels, erst nach beinahe vollendeter Härtung beginnt sie. Bei der Nickeloxyd-katalyse spielt auch das Wasser eine gewisse Rolle.

Im Anschluß an diese Arbeit wandte sich Erdmann¹⁴⁸⁾ noch speziell gegen Meigen und Bartels (1914), deren Schlußfolgerungen er als irrtümlich erklärte. Das von ihnen gefundene metallische Nickel kann sich nur bilden infolge Unreinheit der Öle, Anwendung zu großer Katalysatormengen oder Überhärtung bei hoher Temperatur. Wenn keine ungesättigten Substanzen mehr vorhanden sind, greift eben der Wasserstoff den Katalysator selbst an. Wenn ein gebrauchter Katalysator mit Schwefelsäure mehr Wasserstoff entwickelt, als dem Suboxyd entspricht, dessen Formel übrigens noch nicht sicher feststeht, so ist dies wahrscheinlich durch die Bildung eines Hydrürs zu erklären, z. B. H-Ni-O-Ni-H . In der Tat entwickelt ein gebrauchter Nickeloxyd-katalysator, bei 100° getrocknet und in einem indifferenten Gasstrom auf 250° erhitzt, außer geringen Mengen von Wasserstoff, auch Wasserdampf. Ferner leitet er den Strom nicht, wohl aber, wenn man vor der Härtung dem Nickeloxyd 5% Nickel zusetzt. Auch das spezifische Gewicht der gebrauchten Nickeloxyd-katalysatoren (etwa 5 gegen etwa 8 bei gebrauchten Nickelkatalysatoren) beweist die Abwesenheit erheblicher Nickelmengen. Bei der Carbonylreaktion, wie sie Meigen und Bartels anstellten, kann durch Reduktionswirkung des Kohlenoxyds Nickel sekundär entstehen; die gebildete Kohlensäure konnte nachgewiesen werden. Die katalytische Wirkung ist wahrscheinlich sowohl beim Nickel als beim Nickelsuboxyd auf eine — physikalische oder chemische — Absorption von Wasserstoff durch den Katalysator zurückzuführen.

Bosshard und Fischli¹⁴⁹⁾ stellen sich wiederum durchaus auf Normanns Seite. Bei der Anwendung von Nickelborat, -carbonat, -formiat zur katalytischen Hydrierung werden alle diese Salze zunächst zersetzt, und das Nickeloxyd teilweise zu Metall, teilweise zu Oxydul reduziert, dann erst findet Wasserstoffanlagerung statt, in der Regel nicht unter 240°. Als Katalysator fungiert das Nickel, für analytische Zwecke — Bestimmung des Wasserstoffs in Gasgemischen, Absorption desselben durch eine konzentrierte, wässrige Natriummoatlösung — ist es allein brauchbar. Spuren von Ammoniak- und Benzoldämpfen hindern die Hydrierung nicht, Methan und Stickstoff verzögern sie höchstens, wogegen Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Arsenwasserstoff ausgesprochene Katalysatorgifte sind.

Gegenüber den Einwänden von Siegmund und Suida, sowie von Erdmann (s. oben) hält W. Meigen¹⁵⁰⁾ seine früheren Angaben (1914) in vollem Maße aufrecht und findet sie durch neue Versuche bestätigt. Der hohe elektrische Widerstand und das niedrige spezifische Gewicht der gebrauchten Katalysatoren sind auf die organischen Verunreinigungen zurückzuführen. Die von Erdmann beobachtete Kohlensäure rührt nicht von einer Oxydation des Kohlenoxyds, sondern von einer schon bekannten Reaktion: $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ her. Mangel an Leitfähigkeit oder Nichteintreten der Carbonylreaktion ist niemals beweisend für die Abwesenheit, der positive Ausfall dieser Prüfungen dagegen stets beweisend für die Anwesenheit von freiem Nickel. Letzteres ist in den gebrauchten Nickeloxyd-katalysatoren immer in genügender Menge vorhanden. Die Bildung eines Nickelsuboxyds oder eines Hydrürs desselben ist durchaus unbewiesen. Trotzdem kann die Verwendung von Nickeloxiden eine patentfähige Neuerung darstellen, weil das Nickelmetall feiner verteilt und daher katalytisch wirksamer sein kann. In manchen Fällen besitzt das Nickeloxyd, in anderen das Metall die bessere katalytische Wirkung. Chemisch reine Oxyde härten im allgemeinen, aber nicht immer, besser als das daraus gewonnene Metall, bei technischen ist es meist umgekehrt.

Gegen die Patentanmeldung Müller M. 51 830, 1914) wandten sich sowohl Erdmann¹⁵¹⁾ als

¹⁴²⁾ Seifensiederztg. 42, 75, 239, 288 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 188 [1915].

¹⁴³⁾ V. St. A. Pat. 1 001 279 von 1911.

¹⁴⁴⁾ Seifensiederztg. 42, 191, 460 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 298 [1915].

¹⁴⁵⁾ Chem.-Ztg. 39, 576 [1915].

¹⁴⁶⁾ Chem.-Ztg. 39, 577 [1915].

¹⁴⁷⁾ J. prakt. Chem. 91, 442 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 515 [1915].

¹⁴⁸⁾ J. prakt. Chem. 91, 469 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 516 [1915].

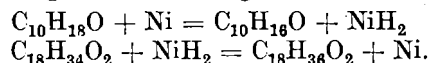
¹⁴⁹⁾ Angew. Chem. 28, I, 365 [1915].

¹⁵⁰⁾ J. prakt. Chem. 92, 390 [1915].

¹⁵¹⁾ Erdmann und Rack, Seifensiederztg. 42, 3 [1915]; E. Erdmann, Seifensiederztg. 42, 75 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 188, 220 [1915].

auch Norman¹⁵²⁾. Ersterer fand bei 175° keinerlei katalytische Wirkung des Nickelborats. Es enthält ungebundenes Nickeloxyd, welches im Wasserstoffstrom bei 300—340° teilweise zum Suboxyd reduziert wird, dieses bewirkt die Härtung. Das Nickelborat wird schon beim Erhitzen mit Öl zersetzt, es verhält sich wie organische Nickelsalze. Norman fand, daß das Nickelborat beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 300, 350, 400° nicht dunkelgrau, sondern höchstens grünbraun wird. Bei den beiden ersten Temperaturen härtet es ganz schwach, bei 400° etwas besser. Aber wenn man aus dem gebrauchten Katalysator die Borsäure durch warmes Wasser entfernt und den Rückstand ohne Berührung mit der Luft mit Kohlenoxyd behandelt, so entsteht Nickelcarbonyl; also ist metallisches Nickel der eigentliche Katalysator. Gegenüber beiden Einsprachen blieb H. Schönfeld¹⁵³⁾ dabei, daß das Nickelborat ein besonderer, dem Nickel und den Nickeloxiden überlegener Katalysator sei.

Die C. und G. Müller A.-G., Neukölln, hat auch noch die Verwendung der Nickelsilicate als Härtungskatalysatoren zum Patent angemeldet¹⁵⁴⁾. Eine Anmeldung der Badischen Anilin- und Sodafabrik¹⁵⁵⁾ betrifft die Fetthärtung unter hohen Drucken im Dauerbetrieb, eine Zusatzanmeldung¹⁵⁶⁾ die Gewinnung des Katalysators unter denselben Verhältnissen. E. B. Higgins¹⁵⁷⁾ will die Fetthärtung durch Zusatz von Ameisensäure beschleunigen. Von besonderem Interesse ist schließlich noch ein Verfahren von E. C. Kayser¹⁵⁸⁾. Beispiel: Ölsäure und Borneol werden gemeinsam mit Nickelpulver erhitzt; es entstehen Campher und Stearinsäure gemäß folgenden Gleichungen:



Das wäre also eine Fetthärtung ohne Wasserstoff!

Von deutschen Härtungspatenten wurde im vergangenen Jahre nur eines erteilt und zwar den Bremen-Besigheimer Ölfabriken¹⁵⁹⁾. Es handelt sich um die für das Wilbuschewitsch-Verfahren charakteristische Kontaktmasse, welche das Metall in pyrophorischer Form auf einem anorganischen Träger enthält und unter Vermeidung von Luftzutritt mit dem Öl sofort zu einer Emulsion angerieben wird. Ferner mögen noch zwei amerikanische Patente von C. Ellis¹⁶⁰⁾ erwähnt sein. Das erste betrifft die Vorbehandlung der zu hydrierenden Fette mit einem verbrauchten Katalysatormetall, wodurch Katalysatorgifte (S, P, As, CN) entfernt werden. Beim zweiten wird die Hydrierung durch Einleiten eines Gemisches von Wasserstoff und Nickelcarbonyl bewirkt.

Was das oben genannte Verfahren betrifft, so stellen die Bremen-Besigheimer Ölfabriken¹⁶¹⁾ anderslautende Angaben dahin richtig, daß sie nur einige Auslandspatente an die englische Firma Lever Brothers in Port Sunlight verkauft haben. Mit der holländischen Firma: Naamloose Vennootschap Anton Jurgens Vereenigde Fabriken, Oss, der Inhaberin des deutschen Normann-Patentes (D. R. P. 141 029) hat sich die Bremer Firma in freundschaftlicher Weise dahin verständigt, daß die erstere nur gehärtete Öle für Speisewecke, die letztere nur solche für technische Zwecke herstellt. Auch in der norwegischen Fabrik De-No-Fa in Frederikstad hat sich das Wilbuschewitsch-Verfahren von Anfang an bewährt, ihre Aktien stehen heute auf 235%.

Nach der Seifensiederzeitung (42, 1027 [1915]) bestehen in Holland bis jetzt 2 Fetthärtungsanlagen, die United

Soapworks Ltd. (van den Berghs Margarinegesellschaft) in Zwynrecht, und die Maatschappij Hydroleo (A. de Kadt) in Schiedam.

Über das Verfahren von Kalnin (1914) bemerkt F. Bergius¹⁶²⁾, daß die Vorgänge dabei komplizierter Natur seien, es scheine gemäß der Varrentrapp'schen Reaktion ein Zerfall der Ölsäure in Palmitinsäure, Essigsäure und Wasserstoff einzutreten, welcher letzterer alsdann auf neue Ölsäuremoleküle einwirkt.

H. Dubowitz¹⁶³⁾ beschreibt eine interessante Methode der Fettsäurehärtung durch Vakuumdestillation zusammen mit Wasserstoff. W. Norman¹⁶⁴⁾ weist aber darauf hin, daß die Destillation flüchtiger Körper mit Wasserstoff nicht neu ist. Hier ist eine Arbeit von F. W. A. Shaw¹⁶⁵⁾ nachzutragen, welcher ebenfalls dampfförmige Ölsäure unter vermindertem Druck mit Nickel als Katalysator hydrierte, aber dabei höchstens 20% Ausbeute erzielte. Bessere Resultate erhielt er unter erhöhtem Druck, Baumwollsamöl konnte unter 25 bzw. 50 Atm. bei 200° bis zum Schmelzpunkt 50° hydriert werden.

Auch Thoms und Müller¹⁶⁶⁾ haben sich dahin ausgesprochen, daß gehärtetes Erdnuß-, Sesam-, Baumwollsamöl als Nahrungsmittel nicht zu beanstanden sind. Sie empfehlen aber, bei der Härtung nicht über den Schmelzpunkt 37° hinauszugehen oder stärker gehärtete Fette mit Öl zu verdünnen, weil sonst zwar auch eine gute Ausnutzung stattfindet, aber ein talgiger Geschmack und ein Gefühl der Völle im Magen empfunden werden können. Ähnlich sprach sich auch J. Rühle¹⁶⁷⁾ aus.

Fr. Prall¹⁶⁸⁾ hat die Dimethylglyoxim-methode zum Nachweis von Nickel in gehärteten Ölen noch empfindlicher gestaltet.

Sulfonierte Öle u. dgl.

Die Verwendung von (glycerinhaltigem) Ricinusöl zur Herstellung von Türkischrotöl ist verboten worden. Die Produkte aus freier Ricinolsäure sind aber, wie F. Erban¹⁶⁹⁾ feststellte, weniger wertvoll, vor allen Dingen weniger beständig gegen hartes Wasser und gegen Säure. Auch bei Versuchen, aus Saponifikatolein ein brauchbares Türkischrotöl zu gewinnen, hatte Erban¹⁷⁰⁾ keinerlei Erfolg. W. Herbig¹⁷¹⁾ glaubt, daß die Neutralkörper zwar das Netzungsvermögen der Türkischrotöle nicht beeinflussen, aber zur Bildung eines guten Farblacks notwendig sind. Er empfiehlt, zum Olivenöl zurückzukehren. Radcliffe und Palmer¹⁷²⁾ untersuchten einen sulfonierten Lebertran; die daraus abgeschiedenen Fettsäuren zeigten eine starke Verminderung der Säure-, Jod- und Hexabromidzahl. Die praktische Verwendbarkeit des Produktes scheinen sie nicht erprobt zu haben.

Wertvolle Arbeiten über die Vorgänge bei der Sulfonierung des Ricinusöls verdanken wir F. Erban¹⁷³⁾. Er sulfonierte Ricinusöl im Kleinen, das eine Mal mit 15, das andere Mal mit 25% Schwefelsäure und unterwarf die Produkte einer systematischen Analyse. Aus den Resultaten schloß er, daß im ersten Falle das Neutralfett zu etwa $\frac{1}{3}$ unverändert geblieben war, $\frac{1}{3}$ war in sulfoniertes Diglycerid und $\frac{1}{3}$ in Diricinolsäure übergegangen, freie Ricinolsäure war nur wenig vorhanden.

¹⁶²⁾ Seifenfabrikant 35, 643 [1915].

¹⁶³⁾ Seifensiederztg. 42, 304 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 378 [1915].

¹⁶⁴⁾ Seifensiederztg. 42, 398 [1915].

¹⁶⁵⁾ J. Soc. Chem. Ind. 33, 771 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 459 [1915]; Chem. Zentralbl. 1914, II, 1346.

¹⁶⁶⁾ Arch. Hyg. 84, 54 [1915]; Chem.-Ztg. Rep. 39, 438 [1915].

¹⁶⁷⁾ Angew. Chem. 28, I, 400 [1915].

¹⁶⁸⁾ Angew. Chem. 28, I, 40 [1915].

¹⁶⁹⁾ Seifenfabrikant 35, 477, 519 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 515 [1915].

¹⁷⁰⁾ Seifenfabrikant 35, 215 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 250 [1915].

¹⁷¹⁾ Seifensiederztg. 42, 164 [1915]; Seifenfabrikant 35, 277; Angew. Chem. 28, II, 344 [1915].

¹⁷²⁾ J. Soc. Chem. Ind. 34, 643 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 627 [1915].

¹⁷³⁾ Seifenfabrikant 35, 47, 578 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 188, 515 [1915].

Bei der Behandlung mit Salzsäure wurde das Diglycerid merkwürdigerweise in Gegenwart des Neutralfettes stärker gespalten als nach dessen Beseitigung. Im zweiten Falle war der Gehalt an Neutralfett nur noch halb so hoch, und von der organisch gebundenen Schwefelsäure (9%) war etwa $\frac{1}{3}$ an Diglycerid, der Rest an Diricinolsäure gebunden; außerdem war viel freie Ricinolsäure entstanden. Bei der direkten Einwirkung von Lauge auf das Türkischrotöl scheint das Neutralfett erst angegriffen zu werden, wenn die Aufspaltung der löslichen Verbindungen beendet ist. Aus der Verseifungszahl läßt sich direkt die Menge der vorhandenen Ricinolsäure berechnen; die organisch gebundene Schwefelsäure ist ohne Einfluß. (Es ist zu berücksichtigen, daß es sich um vollständig neutrale Öle handelt. D. Ref.)

Da die Acetonmethode von Herbig (1914) im Türkönöl und der Iseife Neutralfett finden läßt, so ist sie nach Weltwart¹⁷⁴⁾ unbrauchbar, da diese Produkte Neutralfette nicht mehr enthalten können. Dazu bemerkt Herbig¹⁷⁵⁾, daß außer Glyceriden auch Anhydride in Betracht kommen. Zur Bestimmung der anorganisch gebundenen Schwefelsäure empfiehlt er Ausschütteln der Benzol- oder Xylollösung mit Kochsalzlösung.

W. Fahrion¹⁷⁶⁾ kam bei Sichtung der Literatur und durch eigene Versuche zu der Ansicht, daß das Wesentliche bei der Wirkung der Türkischrotöle nicht die Sulfoderivate, sondern die Polyricinolsäuren sind. Als Primärprodukt der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Ricinolsäure nimmt er eine sulfonierte Diricinolsäure an (vgl. o. Erban); außerdem wirkt die Schwefelsäure auch lediglich wasserabspaltend. Die organisch gebundene Schwefelsäure läßt sich durch viertelstündiges Kochen mit Salzsäure vollständig, durch längeres Kochen mit alkoholischer Lauge nur teilweise abspalten. (Es war auch ein stark saures und fast schwefelsäurefreies Türkischrotöl untersucht worden. Es wurde eingewendet, daß hier einfach Ricinusöl fettsäure vorgelegen habe. Ich halte dies wegen des Wassergehaltes von ca. 20% nicht für sehr wahrscheinlich, aber auch nicht für ganz ausgeschlossen. Man müßte eben zutreffenden Falles der betreffenden Firma den Vorwurf machen, daß sie das Fabrikat unter falscher Flagge segeln läßt. D. Ref.)

Zum Sulfonieren der Naphthensäuren ist nach Versuchen von J. Davidsohn¹⁷⁷⁾ ein großer Überschuß (300%) an rauchender Schwefelsäure notwendig. Bis zu 7,15% SO_3 wurden chemisch gebunden; die Produkte sind dicker und zähflüssiger als die Naphthensäuren und geben mit Wasser haltbare Emulsionen, zeigen aber einen unangenehmen Geruch.

Fettspaltung.

Der „Kontaktpalter“ (1914) wurde von verschiedenen Seiten untersucht. G. König¹⁷⁸⁾ fand einige 60% Fettsäuren mit der Säurezahl 120 (beim Pfeilringspalter ebenso viel mit der Säurezahl 260) und 9,5–10% Asche. Vergleichende Versuche mit Leinöl ergaben, daß der Kontaktpalter etwas früher angreift, daß aber nachher der Pfeilringspalter die Differenz einholt. Der Kontaktpalter benötigt mehr Schwefelsäure, in der Farbe zeigten die erhaltenen Fettsäuren keinen Unterschied. Sudfeld u. Co.¹⁷⁹⁾ bemerken, daß König ein ganz altes Muster in Händen hatte, und daß das Produkt seither sehr vervollkommen wurde. Tatsächlich fand J. Davidsohn¹⁸⁰⁾ nur noch 0,15% Asche bei 20,0% Gesamt- SO_3 und 38,7% Wasser.

Interessante Mitteilungen über die Spaltung der Knochenfette machte O. Rosauer¹⁸¹⁾. Das Twit-

chellsche Verfahren bietet für das gut gereinigte Fett keine Schwierigkeiten und liefert Fettsäuren mit 3–5% Neutralfett. Die fermentative Spaltung ist nur für helle Fette zu empfehlen, anderenfalls müssen die Fettsäuren vor der Destillation mit Schwefelsäure behandelt werden. Bei der Autoklavenspaltung ist unter den heutigen Verhältnissen als Zusatz Kalk am meisten anzuraten. Die vom Glycerinwasser getrennten Seifen läßt man in eine kochende Schwefelsäure von 10–15° Bé. langsam einlaufen, dann scheidet sich der Gips krystallinisch und vollkommen fettfrei ab. Das Arbeiten mit Magnesia ist schwieriger. Man braucht zwar höchstens $\frac{1}{2}$ % des Neutralfettes, aber die Magnesia-seifen halten hartnäckig Glycerin fest und müssen 2–3 mal gewaschen werden. Nach B. Lach¹⁸²⁾ wird in wollethaltigen Rückständen mit bis zu 40% Neutralfett letzteres durch die Twitchellmethode höchstens bis zu 80% gespalten. Im Autoklaven gelingt die Spaltung, aber das Glycerinwasser ist nicht zu trennen. Dagegen soll das Verfahren von Bottaro (1913) gute Resultate liefern. Bei Talgöl und Linolith erzielt E. Schuck¹⁸³⁾ mit der Twitchellmethode nicht über 80–82, im Autoklaven nicht über 88–90% Spaltung (vgl. 1914). Aber wenn man vorher z. B. Erdnußöl beimischt, so geht die Spaltung bis zur äußersten Grenze.

L. Wilk¹⁸⁴⁾ studierte die Fettspaltung in Ölkuchen. Die Acidität nimmt ständig, aber unregelmäßig zu, so daß man aus dem Säuregehalt nicht auf das Alter schließen kann. Die Spaltung scheint von Licht, Luft und Feuchtigkeit unabhängig zu sein, denn sie schreitet auch in Abwesenheit dieser Faktoren fort. Ferner ist sie im allgemeinen umgekehrt proportional dem Fettgehalt, in Mehlen schreitet sie rascher vorwärts als in Kuchen. Der Säuregrad des Öls ist mit seinem Ranzigkeitsgrad nicht identisch.

Die Sojabohne enthält, wie K. G. Falk¹⁸⁵⁾ feststellte, eine Lipase, die von derjenigen der Ricinus-samen nicht zu unterscheiden ist. Ebenso enthält sie ein Ferment, welches die Synthese von Fetten aus Fettsäuren und Glycerin zu bewirken vermag. Auch im Tierkörper sind nach Versuchen von A. E. Porter¹⁸⁶⁾ die fettspaltenden Fermente weit verbreitet. Olivenöl wird außer durch Pankreas auch durch Leber und Thymus, Tristearin auch durch die Menschenhaut und durch die Lymphdrüsen, Nebennieren, Schilddrüse und Knochenmark des Ochsen gespalten.

Glycerin.

P. Krebitz¹⁸⁷⁾ berechnet die gesamte deutsche Jahresproduktion an Glycerin auf 11 273 Tonnen. B. Lach¹⁸⁸⁾ empfiehlt zur Reinigung des Unterlaugenglycerins an Stelle der schwefelsauren Tonerde, welche infolge des Kriegs oft schwer zu bekommen ist, „Persulfat“, ein Eisensalz, welches auch Arsen entfernt. Zur speziellen Beseitigung des Arsens wurden verschiedene Vorschläge gemacht¹⁸⁹⁾. Zum Neutralisieren der Unterlaugen ist, wie A. Welter¹⁹⁰⁾ betont, Natriumbisulfat an Stelle von Schwefelsäure jedenfalls nicht zu empfehlen. O. Steiner¹⁹¹⁾ schrieb über die Eindampfung von Glycerinwasser in kleineren Betrieben. Eine Vakuumeinrichtung ist heute für einige Tausend Mark zu haben. Derselbe¹⁹²⁾ empfiehlt, die Fettspaltung anstatt auf 90 durchweg auf 95% zu treiben, die Mehrkosten bezahlen sich durch die höhere Glycerinausbeute. B. Lach¹⁹³⁾ weist darauf hin, daß

¹⁸²⁾ Seifenfabrikant 35, 438 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 515 [1915].

¹⁸³⁾ Seifensiederztg. 42, 139 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 188 [1915].

¹⁸⁴⁾ Chem. Zentralbl. 1915, II, 976.

¹⁸⁵⁾ J. Am. Chem. Soc. 37, 649 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 296 [1915].

¹⁸⁶⁾ Münchn. Med. Wochenschr. 61, 1713 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 955.

¹⁸⁷⁾ Seifenfabrikant 35, 24 [1915].

¹⁸⁸⁾ Seifensiederztg. 42, 256 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 299 [1915].

¹⁸⁹⁾ Seifensiederztg. 42, 143 [1915].

¹⁹⁰⁾ Seifenfabrikant 35, 781 [1915].

¹⁹¹⁾ Seifenfabrikant 35, 69 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 131 [1915].

¹⁹²⁾ Seifenfabrikant 35, 598 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 516 [1915].

¹⁹³⁾ Seifensiederztg. 42, 872 [1915].

¹⁷⁴⁾ Seifensiederztg. 42, 239 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 379, 560 [1915].

¹⁷⁵⁾ Seifensiederztg. 42, 398 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 515 [1915].

¹⁷⁶⁾ Seifenfabrikant 35, 365 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 378 [1915].

¹⁷⁷⁾ Seifensiederztg. 42, 285 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 336 [1915].

¹⁷⁸⁾ Seifensiederztg. 42, 93 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 221 [1915].

¹⁷⁹⁾ Seifensiederztg. 42, 168 [1915].

¹⁸⁰⁾ Chem.-Ztg. 39, 330 [1915].

¹⁸¹⁾ Seifenfabrikant 35, 829 [1915].

wasserglashaltige Glycerinwässer sehr schwer zu verarbeiten sind. Glycerinwässer mit nur 1—2% Glycerin decken die Frachtkosten nicht mehr. Walk und Rawolle, New York, haben sich eine Vorrichtung zum Kondensieren von mittels Dampf destillierten Rohglycerins in mehreren Stufen patentieren lassen¹⁹⁴⁾.

W. Steinfels¹⁹⁵⁾ beschreibt nochmals genau seine Methode der Glycerinbestimmung.

Stearin, Olein, Kerzen.

Eine umfangreiche und verdienstvolle Arbeit: Die Chemie im Dienste der Stearin- und Kerzenfabrikation, hat G. Seifert¹⁹⁶⁾, geliefert. Daß sie sich auf das ganze Gebiet erstreckt, beweisen schon die Überschriften der einzelnen Kapitel. A. Stearinfabrikation. a) Probenahme und Untersuchung der Rohmaterialien: Knochenfette, verschiedene Greases, Palmöl, verschiedene Talgarten, chinesischer Talg, Mowrahöl, Sheabutter, Illipefett, Fischfette und Transtearine, gehärtete Öle und Fette. b) Zwischenprodukte: Vorreinigung der Neutralfette und Autoklavierung. Glycerinwasser. Waschen der Fettsäuren und Acidifikation. Destillierte Fettsäuren. Kaltpressung. Warmpressung. Goudron. c) Fertigprodukte. Olein, Stearin. Glycerin. Stearinpech. B. Kerzenfabrikation: Stearin-Paraffin. Ceresin. Montanwachs. Walrat. Bienenwachs. Kerzenbewertung.

B. Lach¹⁹⁷⁾ beleuchtete den Einfluß des Krieges auf die gesamte Fett- und besonders auch auf die Stearinindustrie und ferner¹⁹⁸⁾ die Schwierigkeiten bei der Verarbeitung einiger Abfallfettstoffe. Derselbe¹⁹⁹⁾ beschrieb eingehend ein Bleichverfahren für Carnaubawachs und berichtete schließlich²⁰⁰⁾ über, allerdings bis jetzt ergebnislose Versuche über Stearinerzeugung ohne Preßarbeit. Lösungsmittel, wie Alkohol, sowie Zentrifugieren versagten vollständig, ebenso bis jetzt das in der Paraffinfabrikation übliche Ausschwitzen, doch hält Lach letzteres nicht für ganz aussichtslos.

G. Löhr²⁰¹⁾, will die hydraulische Presse durch eine rotierende Walzenpresse ersetzen. Über die Verarbeitung fetthaltiger Rückstände in der Stearinfabrikation schrieb auch H. Walter²⁰²⁾, über anderweitige Einzelheiten der Stearin- und Kerzenfabrikation auch R. Ockel²⁰³⁾. C. H. Keutgen²⁰⁴⁾ betont in einem Artikel: Die Verarbeitung von Tranen, Fischfetten und Abfallprodukten in der Seifen-, Stearin- und Fettsäureindustrie, daß je niedriger die Temperatur bei der Acidifikation ist, desto schwerer sich die Sulfosäuren durch Wasser zerlegen lassen, und desto mehr Teer bei der Destillation gebildet wird.

Von hohem Interesse ist ein Artikel von H. Dubovitz²⁰⁵⁾: Die neueren Methoden der Elainfabrikation. Das Bestreben geht dahin, den ganzen Prozeß abzukürzen und besonders das Pressen zu verbilligen, das Filtrieren und eine Reihe von Behältern überflüssig zu machen. Eine von Dubovitz schon früher (1909) angegebene Methode zum Entstearinieren

des Oleins ist seither vervollkommen worden. Dagegen hat sich die Erwartung, daß aus einem vollständig hydrierten Fett durch Autoklavieren direkt Stearin und Glycerin gewonnen werden können, nicht erfüllt. Erstens ist eine derartige vollständige Hydrierung teuer, und zweitens liefert die Spaltung dunkle Fettsäuren. Werden aber Fettsäuren mit dem Titer 48—49° direkt warm gepreßt, so kann ein halbwegs brauchbares Stearin nur bei viel Retougang gewonnen werden, und der letztere macht dann doch eine kalte Pressung nötig. Ferner geben hydrierte Fettsäuren oft ein Olein mit höherer Jodzahl als Knochenfett, Talg, Palmöl. Ein derartiges Olein kann aber bei seiner Verwendung in der Textilindustrie Schwierigkeiten machen, und die daraus hergestellten Seifen dunkeln gern nach. Hydriert man Öle mit hoher Jodzahl bis zur Jodzahl 80—90 und spaltet sie dann, so resultiert ein Olein ähnlich dem Saponifikatolein, dessen Geruch nicht zu beanstanden ist, das aber Fettsäuren mit mehr als einer Doppelbindung enthalten kann. (Dubovitz fand hier ein Olein vom Titer 3,4° und meint, dies dürfte diejenigen überraschen, welche annehmen, daß die flüssigen Fettsäuren des Knochenfettes, Talges und Palmöls aus Ölsäure bestehen. Aber in allen Lehrbüchern wird der Erstarrungspunkt der Ölsäure zu 4° angegeben, so daß die Überraschung meines Erachtens nicht groß zu sein braucht. In Oleinen aus hydrierten Ölen vermutet Dubovitz Fettsäuren mit mehr als einer Doppelbindung, trotzdem sie nur Jodzahlen von 80—90 aufweisen. Derartige Fettsäuren mit einer Jodzahl unter 90 sind aber bis jetzt nicht bekannt. D. Ref.)

Die Stettiner Kerzen- und Seifenfabrik²⁰⁶⁾ betont, daß die deutschen Stearinfabriken als „Stearinkerzen“ nur solche aus reinem Stearin, ohne jeden Paraffinzusatz in den Handel bringen.

Falciola und Mannino²⁰⁷⁾ wollen Öle mit Hydrazinhydrat behandeln und die hochschmelzenden Reaktionsprodukte — z. B. beim Olivenöl 110—112° — als Kerzenmaterial verwenden.

Seifen.

Zu den deutschen Industrien, welche ein hervorragendes Anpassungsvermögen an die durch den Krieg geschaffenen Verhältnisse gezeigt haben, gehört zweifellos auch die Seifenindustrie. Zwar gab es bei Kriegsbeginn noch viele Seifensieder, welche überhaupt noch nicht mit Fettsäuren gearbeitet hatten, und darunter auch solche, welche die Einstellung ihres Betriebes vorzogen. Die übrigen aber lernten, unter verdienstvoller Unterstützung durch die Fachpresse, auch Seifen, welche früher ohne Neutralfette undenkbar erschienen, aus Fettsäuren herzustellen und auch dem immer fühlbarer werdenden Mangel an Leimfetten, und schließlich auch an Talg, wirksam zu begegnen. Ob allerdings der Vorschlag, das Neutralfettverbot auch nach dem Kriege beizubehalten, im Sinne der Mehrheit ist, muß einigermaßen zweifelhaft erscheinen. Ein vollwertiger Ersatz für das Kartoffelmehl (1914) ist nicht gefunden worden, aber wenn die gefüllten Seifen dauernd verschwinden würden, so wäre dies auch kein allzu großes Unglück.

Auf einen Artikel von J. Davidsohn²⁰⁸⁾: Die Seifenfabrikation im Kriege, sei verwiesen. Daß der Seifenverbrauch — 10 kg pro Jahr und Kopf — im Laufe des Krieges gefallen ist, ist sicher, indessen braucht die Reinlichkeit darunter noch nicht zu leiden, denn daß früher auch Seife verschwendet wurde, kann nicht bezweifelt werden. Auch R. Ockel²⁰⁹⁾ führt den höheren Seifenverbrauch der Engländer nicht auf ihre größere Reinlichkeit, sondern auf ihre größere Verschwendung zurück. Daß der deutsche Seifenexport gegenüber dem englischen so gering war, findet H. Großmann²¹⁰⁾ darin begründet, daß England eine Anzahl großer Seifenfabriken hat, während in Deutschland noch viele kleine, wissenschaftlich nicht auf der Höhe stehende Betriebe vorhanden sind. Es wurde allerdings

¹⁹⁴⁾ D. R. P. 288 449; Angew. Chem. 28, II, 628 [1915].

¹⁹⁵⁾ Seifensiederztg. 42, 29, 721 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 187, 591 [1915].

¹⁹⁶⁾ Seifensiederztg. 42, 454 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 516 [1915].

¹⁹⁷⁾ Seifensiederztg. 42, 71 [1915].

¹⁹⁸⁾ Seifenfabrikant 36, 413 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 515 [1915].

¹⁹⁹⁾ Chem. Revue 22, 40 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 379 [1915].

²⁰⁰⁾ Seifensiederztg. 42, 493 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 516 [1915].

²⁰¹⁾ D. R. P. 285 594.

²⁰²⁾ Seifensiederztg. 42, 761 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 627 [1915].

²⁰³⁾ Seifensiederztg. 42, 762 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 627 [1915].

²⁰⁴⁾ Seifensiederztg. 42, 553 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 561 [1915].

²⁰⁵⁾ Seifenfabrikant 35, 137 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 250 [1915].

²⁰⁶⁾ Seifensiederztg. 42, 748 [1915].

²⁰⁷⁾ Seifensiederztg. 42, 373 [1915].

²⁰⁸⁾ Chem.-Ztg. 39, 329 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 379 [1915].

²⁰⁹⁾ Seifensiederztg. 42, 212 [1915].

²¹⁰⁾ Chem.-Ztg. 39, 473 [1915].

eingewendet²¹¹), daß England von jeher der Stapelplatz für Fette und Öle war, daß es in seinen Kolonien gute Abnehmer hat, und daß auch die Zollverhältnisse eine Rolle spielen. Mit Recht betont aber jedenfalls G r o ß m a n n, daß die hohe wissenschaftliche Stufe der englischen Seifen-, Kerzen- und Fettindustrie zu einem guten Teil das Verdienst des deutschen Chemikers Lewkowsch ist. — Der englischen Firma Lever, welche die Sunlightseife einführt, räumt J. W i c h s e r²¹²) immerhin das Verdienst ein, die stark gefüllten Seifen verdrängt zu haben. In der Schweiz konnte sich die obengenannte Seife viel weniger einführen als in Deutschland, weil dort das Füllen schon früher aufgegeben wurde. Nach Angaben von F.²¹³) betrug die deutsche Produktion an Kernseife vor dem Krieg etwa 250 000 t jährlich, davon wurden schon ca. 150 000 t, entsprechend 100 000 t Fett, durch Carbonatverseifung hergestellt. Die Produktionsverminderung durch den Krieg wird auf $\frac{1}{4}$ geschätzt. Die Ausführungsverhältnisse der deutschen Seifenindustrie und deren wahrscheinliche Gestaltung nach dem Krieg besprach S.²¹⁴). B. L a c h²¹⁵) tritt dafür ein, daß in Deutschland und Österreich in Zukunft weniger Seifensorten hergestellt werden.

Die deutschen Begriffsbestimmungen für Seife (1913) wurden auch von der Fachgruppe der Seifenindustriellen im Bunde österreichischer Industrieller angenommen. In betrügerischer Absicht wurden während des Krieges öfters Kernseifen mit 60% „Fett und Alkali“ (französischer Modus) angeboten²¹⁶). R.²¹⁷) schlägt eine Erweiterung der Begriffsbestimmungen dahin vor, daß als Schmierseifen nur solche Seifen verkauft werden dürften, welche überwiegend fettsaures Kali enthalten. Ferner sollte für die Fettsäuren eine Mindestjodzahl von 30 und eine maximale Verseifungszahl von 215 vorgeschrieben werden. Der Vorschlag richtet sich gegen schwindelhafte „weiße Schmierseifen“, welche in Wirklichkeit sehr stark gefüllte Natronseifen, sog. „Tonnenseifen“ sind. Nach B e r g o²¹⁸) muß eine Schmierseife ohne Mehlfüllung, wenn sie gut sein soll, mindestens 39% Fettsäure und darf höchstens 15% Harz enthalten. Es fehlen noch Begriffsbestimmungen für „Seifenpulver“ und „Waschpulver“. H. S t a d l i n g e r²¹⁹) sprach sich dahin aus, daß die ersteren mindestens 20 und die letzteren mindestens 5% Fettsäure enthalten sollten. Wasserglas sollte deklariert werden müssen. Bleichende Waschpulver sollten mindestens 1% aktiven Sauerstoff enthalten. Sog. „Salmiak-Terpentin-Seifenpulver“ enthalten oft von beiden Substanzen nichts. Auch für „Textilseifen“ fehlt eine Begriffsbestimmung. Sie werden heute öfters von den Konsumenten selbst hergestellt; St. warnt davor wegen der verschiedenen Zusammensetzung des Oleins. Nach K. B r a u n²²⁰) sollten Waschpulver und überhaupt alle Präparate, welche ohne weiteren Zusatz von Seife oder Soda zum Waschen verwendet werden sollen, folgender Zusammensetzung entsprechen: Gesamtfett 30%, calcinierte Soda 30%, (Na—1) 2,35%, Wasser 27,65%.

Bezüglich der Versalzung der deutschen Flüsse durch die Kaliendlaugen und die dadurch bewirkte Vermehrung des Seifenverbrauchs haben Z i n k und L i e r e²²¹) die Angaben von H a u p t (1914) nicht bestätigt gefunden. Vielmehr werden sowohl die Kalk- als die Magnesiaseifen gemäß den zu erwartenden stöchiometrischen Verhältnissen gefällt, und das Kochsalz erhöht nicht nur die Löslichkeit der Magnesia-, sondern auch diejenige der Kalkseife.

Die Beschaffung der Rohmaterialien wurde naturgemäß mit dem Fortschreiten des Krieges immer

schwieriger. Zuerst verschwanden Cocos- und Palmkernfett, aber es ging auch ohne sie; B e r g o²²²) betonte wiederholt, daß die Seifen aus Leimfetten zwar mit kaltem Wasser rascher Schaum geben, daß aber, wenn die Seifenlösung gekocht wird, bei den Seifen aus Hartfetten die Schaumbildung größer und die Waschbrühe kräftiger ist. Auch die hydrierten Öle wurden knapp, es verblieben Knochenfette, geringer Talg, Abdeckereifette, Sulfuröle, geringe Oleine, teures Harz. Natürlich stiegen die Seifenpreise entsprechend der Verteuerung der Rohmaterialien, und die Seifensieder erhoffen vom Kriege, daß er einerseits die zu niedrigen Seifenpreise, welche keinen Nutzen lassen und zum Füllen zwingen, beseitige und außerdem auch die Vorliebe des Publikums für rein weiße Seifen.

Über Knochenfett und seine Vorbereitung für die Zwecke der Seifenfabrikation berichtete O. R o s a u e r²²³) C. S t i e p e l²²⁴) erhielt ein Patent auf die Geruchlosmachung von Tranfettensäuren mit Hilfe von schwefliger Säure. Interessant ist eine Erfahrung von S.²²⁵). Er verwendete zu weißer Grundseife an Stelle von Schweinefett ein weißes, als Speisefett bezeichnetes Material. Wie dieses, sah auch die Seife zunächst tadellos aus, aber nach 4 Wochen zeigte die letztere braune Flecken und einen ranzigen Geruch. Das Fett entpuppte sich als ein Gemisch von gehärtetem Fett und Leinöl. Nach E. S c h u c k²²⁶) zeigen die Seifen aus Linolith eine rötliche Verfärbung und hohe Sprödigkeit, beide Übelstände verschwinden aber bei Mitverwendung von Erdnuß- oder Ricinusöl (1914). Von letzterem darf man aber nicht über 15% verwenden, weil sonst die Wasserlöslichkeit und die Schaumkraft der Seife leiden. H. G r i f f²²⁷) erhielt aus „flüssigem Linoxyn“ brauchbare Seifen, zwar dunkel, aber von hoher Waschkraft.

Daß man auch Nichtfette zur Seifenfabrikation heranzuziehen versuchte, ist begreiflich. Einiges Aufsehen erregten die Zuckerseifen, für welche in der Tagespresse Propaganda gemacht wurde. Demnach soll ihr Erfolg ganz erstaunlich, die Reinigungskraft verdoppelt sein. Der Zucker sei fähig, Alkali labil zu binden — die Zuckerseifen sind stark alkalisch — und ihn genau in solcher Menge an die Seife abzugeben, daß das durch Beseitigung des Schmutzes verloren gehende Alkali wieder ersetzt und sozusagen immer neue Seife gebildet werde. Dadurch werde Zeit und Arbeitskraft, also Geld gespart. Die Wäsche könne mit der Zuckerseife Gegenstände reinigen, die sonst in die chemische Wäscherei wandern. Die Festigkeit der Gewebe werde nicht vermindert, die Farben nicht angegriffen. Auch mit nicht zu salzigem See-, z. B. Ostseewasser sei die Zuckerseife verwendbar. Das ist ein bißchen viel auf einmal, und F. G o l d s c h m i d t²²⁷) wandte ein, daß die Ansicht, die Waschwirkung der Seife beruhe auf dem hydrolytisch abgespaltenen Alkali, heute nicht mehr gültig sei. Die Waschwirkung des Zuckers sei erst nachzuweisen, und der hohe Alkaligehalt der Zuckerseifen müsse schädlich wirken. Nicht ausgeschlossen sei eine günstige Wirkung auf Textilfärbungen und eine Aufhebung des schädlichen Einflusses des Kochsalzes im Meerwasser. K e u t g e n²²⁸) hat sich überzeugt, daß die Zuckerseifen eine ganz außerordentliche Waschkraft besitzen und trotz ihres hohen Alkaligehaltes auch die zartesten Stoffe und Gewebe nicht schädigen. Die Schutzwirkung des Zuckers macht sich auch beim Waschen farbiger Stoffe bemerkbar, das Auslaufen wird verhindert.

(Schluß folgt.)

Berichtigung. In dem Bericht der Hauptversammlung Berlin 1915 (Angew. Chem. 28, I, [1915]) muß es auf Seite 530, rechte Spalte, 16. Zeile von unten heißen: ... mit der anorganischen Chemie ...

²¹¹) Seifensiederztg. 42, 825 [1915].

²¹²) Seifensiederztg. 42, 30 [1915].

²¹³) Seifenfabrikant 35, 733 [1915].

²¹⁴) Seifenfabrikant 35, 658 [1915].

²¹⁵) Seifensiederztg. 42, 70 [1915].

²¹⁶) Seifensiederztg. 42, 699 [1915].

²¹⁷) Seifenfabrikant 35, 565 [1915].

²¹⁸) Seifensiederztg. 42, 213 [1915].

²¹⁹) Seifenfabrikant 35, 90 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 250 [1915].

²²⁰) Seifenfabrikant 35, 165 [1915].

²²¹) Angew. Chem. 28, I, 229 [1915].

²²²) Seifensiederztg. 42, 25, 969 [1915]; Angew. Chem. 29, II, 115 [1915].

²²³) Seifenfabrikant 35, 815 [1915]; Angew. Chem. 29, II, 32 [1916].

²²⁴) D. R. P. 283 216; Angew. Chem. 28, II, 250 [1915].

²²⁵) Seifensiederztg. 42, 780 [1915].

²²⁶) Seifensiederztg. 42, 139 [1915].

²²⁷) Seifenfabrikant 35, 331, 349 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 380 [1915].

²²⁸) Seifenfabrikant 35, 354 [1915].

blau (mit abgestuften Bezeichnungen wie bei anderen Farben, z. B. I, II usw. oder A, B usw.); der Franzose kennt ja nur das Bleu de Prusse.

Nachtrag: Als diese Abhandlung dem Drucke übergeben war, erschien das Werk von Prof. Rose, Straßburg: „Die Mineralfarben und die durch Mineralstoffe erzeugten Färbungen“⁹⁾, worin auch von Pet. Woringen die Eisencyanfarben ausführlicher behandelt werden, worauf ich hiermit noch besonders hinweise. [A. 31.]

Die Fettanalyse und die Fettchemie im Kriegsjahre 1915.

Von Dr. W. FAHRIÓN.

(Schluß von S. 160.)

Seifen.

K. Löffl²²⁹⁾ tritt für die Verwendung der Sulfite-celluloseabläuge für Waschzwecke ein. Wenn man sie mit Kieselgur, Kreide oder feinem Sand zur Pasten-konsistenz eindickt, so ist das Produkt zehnmal billiger als Schmierseife; durch Zusatz von 1–2% Soda läßt sich seine reinigende Wirkung verstärken.

Als Füllmittel für Schmierseifen versuchte man an Stelle des verbotenen Kartoffelmehls Karagheenmoos-auszug und Talk zu verwenden, ohne aber dasselbe damit zu erreichen. Auch Wasserglas wurde empfohlen. Aber in einer Polemik über das bekannte Minlos-waschpulver wurde durch eine ganze Anzahl von Urteilen die schädliche Wirkung des Wasserglasses erneut betont²³⁰⁾. Auch die Behauptung, daß es bleichend wirke, wurde zurück gewiesen²³¹⁾. Nach W. Kind²³²⁾ verbessert es indessen die Haltbarkeit von Natriumsuperoxyd und Natriumperborat. Als Ersatz für das Natriumperborat schlägt J. Auer²³³⁾ Pertetraborsäure, bzw. deren Natriumsalz, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_{11} + 6\text{H}_2\text{O}$, mit über 16% aktivem Sauerstoff (anstatt $10\frac{1}{2}\%$) vor.

Die Anregung Stiepels (1914), während des Krieges anstatt der normalen Kernseife eine Natronkaliseife herzustellen, fiel auf fruchtbaren Boden, und eine ganze Anzahl von Fachleuten hat sich über die zweckmäßige Herstellung dieser „Kriegskernseife“ geäußert. E. Schuck²³⁴⁾ beschreibt die Herstellung zweier amerikanischen Spezialseifen, nämlich der „neutralen Ölseife“ und der „Schwimmseife“. Letztere ist eine vollständig neutrale Seife, welche durch Einverleibung von Luft leichter als Wasser gemacht wird. In Europa dagegen versteht man unter Schwimmseife eine auf halbwarmem Wege hergestellte Toilettenseife, welche mit Wasser verdünnt und durch mechanische Vorrichtungen zu Schaum geschlagen wird. Auf einen Artikel von A. Ewers²³⁵⁾: Fabrikation von Seifenpulvern und Waschpulvern, sei verwiesen, ebenso auf einen solchen von J. Schaal²³⁶⁾: Herstellung von Seifenblättern (speziell fürs Feld geeignet).

Aus einer größeren Arbeit von Fendler und Frank²³⁷⁾ über Wäscherei und Waschmittel mag folgendes erwähnt sein. Das beste Waschmittel ist reine gute Seife. Soda ist, besonders in die Wärme, ein ausgezeichnetes Reinigungsmittel, da sie die mechanische Waschopeation durch ihre schmutzlösende Wirkung unterstützt. Sie vermag die Seife vollständig zu ersetzen, aber nicht ohne Schädigung der Wäsche.

Kalte, mäßig konzentrierte Sodalösung wirkt zwar auf Baumwollgewebe nicht schädigend ein, weil die Dissoziation gering ist, dagegen macht konzentrierte heiße Sodalösung die Baumwoll- und noch mehr die Leinfasern hart und spröde; außerdem vergilbt die Wäsche und wird stark abgerieben. Dagegen wirkt die Seife wie ein Schmiermittel, sie hüllt die Faser ein und verhindert eine zu starke Reibung. Wasserglas wirkt sehr schädlich, weil es weitgehend dissoziiert ist und daher eine starke Ätz-wirkung ausübt, während die abgeschiedene Kieselsäure den Verschleiß beschleunigt. Fettlösende Mittel sind unschädlich, aber in den Seifen zu teuer. Es gelang aber, Terpentinöl den Waschlaugen derart beizumischen, daß es sich löst oder fein verteilt. Ob die Perborate die Wäsche schädigen, steht noch nicht fest, sie für sich zu verwenden, scheint zuviel Zeit zu erfordern. Da der Schmutz der menschlichen Kleidungsstücke zum großen Teil aus Fett- und Eiweißresten besteht, so läßt sich nach O. Röh m²³⁸⁾ die Waschwirkung durch verdauende, tryptische Enzyme, z. B. Pankreatin, vermehren. Das Wesen der Waschwirkung ist bekanntlich noch strittig, die Erkenntnis schreitet aber fort. H. Pick²³⁹⁾ berichtete über neuere Forschungen über die Konstitution der Seifen-lösungen, insbesondere über die wertvollen Arbeiten von McBain (1914). Es soll hier nur folgendes ausgeführt werden. Die ideale Seife zum Händewaschen ist das myristinsäure Kalium; das Palmitat eignet sich schon weniger, das Stearat noch weniger. Das capronsäure Kalium ist in konzentrierter Lösung eine ausgesprochene Seife, beim Verdünnen büßt es aber diese Eigenschaft ein. Caprylsäures Kalium hat noch mehr Seifencharakter und ist in der homologen Reihe das erste Kalisalz, welches einen typischen, wenn auch noch wenig beständigen Schaum gibt. Die Annahme, daß die Leitfähigkeit der Seifen-lösungen auf das freie Alkali zurückzuführen sei, ist endgültig widerlegt. Aber auch von Fettsäureionen kann sie nicht herrühren, sondern vermutlich von einer neuen Art von elektrizitätsführenden Aggregaten oder Micellen, welche beim Verdünnen der Lösung in Ionen zerfallen. Bei ihrer sehr geringen Wasserlöslichkeit können freie Fettsäuren in den Seifenlösungen nicht zugegen sein; ob saure Seifen existieren, ist nicht sicher, wahrscheinlich handelt es sich um feste Lösungen. Kochsalz beeinflusst die Viscosität der Seifenlösungen in äußerst charakteristischer Weise.

Bechhold²⁴⁰⁾ hat erneut festgestellt (1912, 1913), daß es nicht gelingt, durch Seife in wässriger oder alkoholischer Lösung die Hände des Chirurgen genügend zu desinfizieren. Auch Alkohol allein ist nicht genügend zuverlässig, es sind vielmehr chemische Mittel notwendig. W. Schrauth²⁴¹⁾ hat seine Studien über medikamentöse Seifen fortgesetzt. Um bei der Grundseife ein Minimum an Reduktionswirkung gegenüber gewissen Quecksilbersalzen zu erreichen, müssen stark ungesättigte Fettsäuren und freies Alkali vermieden werden; z. B. eignete sich hydriertes Cocosfett gut. Nach W. Hanauer²⁴²⁾ hat die Afridolseife von Bayer-Elberfeld (Patent Schrauth, 1914) ungefähr dieselbe desinfizierende Kraft wie Sublimat.

Über die Stiepelsche Schaumzahl (1914) hat M. Steffan²⁴³⁾ eine größere Arbeit geliefert. Er arbeitete nur mit kaltem Wasser, ließ nach dem Schütteln 5 (anstatt 3) Minuten stehen und verwendete bei harten Seifen nur 0,5%ige Lösungen. Die Schaumzahl wird erniedrigt durch Zusatz von hartem Wasser und von Saponin, erhöht durch Zusatz von Ricinolsäure. Die Beständigkeit des Schaums ist sehr verschieden, eine Seifenlösung kann stärker schäumen als eine andere und doch nach 5 Minuten eine geringere Schaumzahl geben. Bei Oleinseifen und Waschpulvern beeinträchtigt Soda die Beständigkeit des Schaums,

²³⁸⁾ D. R. P. 283 923; Angew. Chem. 28, II, 298 [1915].

²³⁹⁾ Seifenfabrikant 35, 255 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 298 [1915].

²⁴⁰⁾ Seifensiederztg. 42, 477 [1915].

²⁴¹⁾ Seifensiederztg. 42, 369 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 380 [1915].

²⁴²⁾ Seifenfabrikant 35, 113 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 221 [1915].

²⁴³⁾ Seifensiederztg. 42, 1 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 220 [1915].

⁹⁾ Leipzig 1916, Verlag von Otto Spamer.

²²⁹⁾ Seifensiederztg. 42, 431 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 380 [1915].

²³⁰⁾ Seifensiederztg. 42, 98 [1915].

²³¹⁾ Seifensiederztg. 42, 477 [1915].

²³²⁾ Seifensiederztg. 42, 598 [1915].

²³³⁾ D. R. P. 281 134; Angew. Chem. 28, II, 79 [1915].

²³⁴⁾ Seifensiederztg. 42, 323, 410 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 298, 379 [1915].

²³⁵⁾ Seifensiederztg. 42, 723 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 628 [1915].

²³⁶⁾ Seifenfabrikant 35, 577 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 516 [1915].

²³⁷⁾ Seifensiederztg. 42, 697 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 628 [1915].

bei stark verdünnten Lösungen scheint sie umgekehrt günstig zu wirken. Leimfette wirken der schaumstörenden Kraft der Soda entgegen. Bei Thompsons Seifenpulver erhöht ein Zusatz von hartem Wasser die Schaumkraft, wahrscheinlich dadurch, daß ein Teil der Soda unschädlich gemacht wird. Leinölseife hat sehr geringe Schaumkraft. Kolophonium erhöht bekanntlich die Schaumkraft der Seifen, dagegen wird sie nach Herty und Williard²⁴⁴) durch das Resen (Unverseifbare) des Kolophoniums ungünstig beeinflusst.

H. W. Leitch²⁴⁵) begründet den qualitativen Nachweis von Wasserglas in Seifen auf dessen Unlöslichkeit in Aceton. F. Steinitzer²⁴⁶) weist Galle in Seifen durch die Pettenkofer'sche Reaktion nach: die abgeschiedenen Fettsäuren geben beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Zucker eine Rot- bis Violettfärbung. J. Davidsohn²⁴⁷) hat eine Methode zur Analyse der Rasierseifen, speziell zur Bestimmung des Kalis neben Natron nach der Perchloratmethode, angegeben.

Aus Anlaß der Fettknappheit blühte natürlich auch der Schwindel auf dem Seifenmarkte. Aus dem neutralen Ausland kamen massenhaft minderwertige Seifen, im Inland wurden solche von Firmen hergestellt, die sich sonst gar nicht mit der Seifenfabrikation befassen. Andererseits ist man bestrebt, beliebte französische und englische Seifen, welche vor dem Krieg noch in ziemlichen Mengen nach Deutschland eingeführt wurden, durch gleichwertige deutsche Erzeugnisse zu ersetzen. Aus beiden Gründen blühte im letzten Jahre die Seifenanalyse. K. Braun²⁴⁸) untersuchte verschiedene französische Gesichtsseifen, darunter eine der Pariser Firma Roger u. Gallet, ferner die Sunlightseife, Pears soap, je eine französische, englische und italienische Badeseife, Thompsons Seifenpulver, Minlos Waschlupolver. J. Davidsohn²⁴⁹) analysierte zwei englische Rasierseifen (Williams, Colgate), ferner zwei englische Exportseifen, welche sich als hochgefüllte Leimseifen erwiesen. Die Engländer verwenden somit zwar in eigenen Lande gute, aber für den Export minderwertige Seifen. Eine Marseiller Seife und eine deutsche Olivenölseife waren in Qualität gleichwertig, aber die deutsche war billiger. H. Stadlinger²⁵⁰) hat viele ausländische Schundseifen untersucht. Besonders die italienischen waren sehr minderwertig, enthielten hohe anorganische Füllungen und führten zu Störungen in der Textilindustrie.

Eine wertvolle Arbeit: Die chemisch-analytische Kontrolle im Dienste der Fabrikation von konsistenten Fetten hat J. Davidsohn²⁵¹) geliefert. Mit der von Marcusson (1913) angegebenen Methode zur Bestimmung der Seife erhielt er nicht immer gute Resultate. Jedenfalls sollte der Gehalt an Kalkseife nicht zu hoch sein, weil sonst die innere Reibung zu groß wird.

Einzelne Fette und Öle.

A. J. Swaving²⁵²) hat die Butter- und Margarinegesetzgebung von 15 verschiedenen Staaten zusammengestellt. Infolge der Knappheit an Sesamöl wurde durch Gestz vom 1./7. 1915 die gesetzliche Kenntlichmachung der Margarine durch Sesamöl vorübergehend aufgehoben und dafür ein Zusatz von 0,2 bis höchstens 0,3⁰/₁₀₀ Kartoffelmehl vorgeschrieben. Ferner wurde

²⁴⁴) J. Ind. Eng. Chem. 6, 895 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 298 [1915].

²⁴⁵) J. Ind. Eng. Chem. 6, 811 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 270 [1915].

²⁴⁶) Chem. Revue 22, 69 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 561 [1915].

²⁴⁷) Seifenfabrikant 35, 231 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 299 [1915].

²⁴⁸) Seifenfabrikant 34, 1229, 1247, 1317 [1914]; 35, 389, 637 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 100, 131, 221, 298, 379, 431, 561 [1915].

²⁴⁹) Seifenfabrikant 35, 231, 321, 814; Seifensiederztg. 42, 432 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 299, 379, 380 [1915]; 29, II, 33 [1916].

²⁵⁰) Seifenfabrikant 35, 661 [1915]; Seifensiederztg. 42, 376 [1915]; Angew. Chem. 29, II, 32 [1916].

²⁵¹) Seifenfabrikant 35, 750, 774, 795 [1915].

²⁵²) Seifensiederztg. 42, 297 [1915].

vorübergehend die Einfuhr borsäurehaltiger Margarine zugelassen. Die Zeitschrift „Die Hilfe“ schlug vor, nach Friedensschluß ein staatliches Margarinemonopol einzuführen. Es wurde ihr erwidert, daß in Deutschland nur 3 Margarine-Aktiengesellschaften existieren, von denen die eine seit Jahren keine, die beiden anderen nur normale Dividenden verteilen, so daß ein Monopol unter allen Umständen die Margarine verteuern würde. Ein Teil der deutschen Margarinefabriken hat wegen Mangels an Rohmaterial den Betrieb eingestellt. Die österreichischen Margarinefabriken bemühen sich, ein Verbot der Benzoesäure als Konservierungsmittel zu verhindern.

A. Heiduschka²⁵³) hält die Angaben Elsdons (1914) über die Zusammensetzung des Cocos- und Palmkernfettes nicht für zuverlässig.

Nach Canzoneri und Bianchini²⁵⁴) geben Sulfuröle, die mit reinstem Schwefelkohlenstoff ausgezogen wurden, keine Schwefelreaktion. Spezifisches Gewicht und Acetylzahl sind höher, Erstarrungspunkt der Fettsäuren, Jodzahl, Verseifungszahl niedriger als bei reinen Olivenölen.

G. Knigge²⁵⁵) gibt analytische Daten über Baumwollamenöl, Cottonstearin und Knochenfett.

Interessant sind 3 neuerdings untersuchte, westafrikanische Pflanzenöle. Die festen Fettsäuren des Öles der Owalamen²⁵⁶) schmelzen bei 80,5–81° und bestehen fast ausschließlich aus Lignocerinäure, C₂₄H₄₈O₂. Die Kanyabutter²⁵⁷) enthält von festen Fettsäuren nur Stearin-, von flüssigen nur Ölsäure. Das Öl der Coulaedulosnüsse²⁵⁸) hat die Jodzahl 83,4, ist auch bei niedriger Temperatur noch flüssig, und seine Fettsäuren bestehen so gut wie ausschließlich aus Ölsäure, so daß also das Öl selbst fast ausschließlich aus Ölsäuretriglycerid bestehen müßte.

H. Fischer²⁵⁹) beschrieb die Gewinnung des Ghedawachses in Indien und setzte bezüglich der Analyse des Bienenwachses seine Polemik gegen G. Buchner (1914) fort²⁶⁰). Wegen der Nachweises kleiner Mengen Paraffin vgl. Salamon und Seaber⁴⁷). S. Ueno²⁶¹) machte Mitteilungen über die Kennzahlen des koreanischen und japanischen Bienenwachses.

J. Lifschütz²⁶²) will ein Wachs gewinnen durch fraktionierende Behandlung des Wollfettes mit wässrigem Äthyl- oder Methylalkohol nach vollständiger oder partieller Verseifung. Nach E. Heuser²⁶³) läßt sich aus Stroh durch Benzinextraktion in einer Menge von 1,18% ein Wachs in Form einer dunkelgrünen, weichen Masse erhalten, welche beim Kochen mit Tierkohle hellgelb wird. Aber das Stroh verliert dabei einen Teil seiner Festigkeit.

Synthese, Resorption.

Auf einen interessanten Aufsatz: Der Abbau und Aufbau des Fettes im menschlichen Organismus von K. Braun²⁶⁴), sei verwiesen.

²⁵³) Angew. Chem. 28, I, 304 [1915].

²⁵⁴) Ann. Chimica appl. 1914, II, 1; Angew. Chem. 28, II, 627 [1915].

²⁵⁵) Seifenfabrikant 35, 657, 694 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 559, 626 [1915].

²⁵⁶) Wagner und Muesmann, Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 27, 120 [1914]; Angew. Chem. 27, II, 276 [1914]; Chem. Zentralbl. 1914, I, 1441.

²⁵⁷) Wagner, Muesmann und Lampart, Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 28, 244 [1914]; Chem. Zentralbl. 1914, II, 1458.

²⁵⁸) Wagner und Lampart, Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 30, 221 [1915]; Angew. Chem. 29, II, 114 [1916]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 1147.

²⁵⁹) Angew. Chem. 28, I, 303 [1915].

²⁶⁰) Z. öff. Chem. 21, 17, 20, 53, 154, 177 [1915]; vgl. Angew. Chem. 28, II, 219, 250, 560, 561 [1915].

²⁶¹) Analyst 40, 343 [1915]; Angew. Chem. 29, II, 166 [1916]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 799.

²⁶²) D. R. P. 286 244, 286 245; Angew. Chem. 28, II, 459 [1915].

²⁶³) Papier-Zeitung 39, 2699 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 220 [1915].

²⁶⁴) Seifenfabrikant 35, 522 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 431 [1915].

O. C. Bowes²⁶⁵) verabreichte einer Ziege Erdnussöl und konnte in ihrem Milchfett nach 12 Stunden Arachinsäure nachweisen.

Nach Jobling und Petersen²⁶⁶) hemmen stark ungesättigte Fettsäuren, wie sie z. B. in den Tuberkelbacillen enthalten sind, die Tätigkeit der tryptischen und leukoproteolytischen Fermente, und der Hemmungsgrad steht in direktem Verhältnis zur Jodzahl. Wenn die Doppelbindungen durch Jod oder Wasserstoffsuperoxyd abgesättigt werden, so hört die Hemmung auf.

A. Roussy²⁶⁷) findet, daß Pilze, die sich in fetthaltigen Substraten entwickeln, zumeist die Fettsäuren verzehren und das Glycerin unverändert lassen. Nur in seltenen Fällen, z. B. bei *Aspergillus* und *Penicillium glaucum* ist das Glycerin ein ebenso guter Nährboden wie die Fettsäuren.

Theoretisches.

E. Abderhalden²⁶⁸) hat seine Studien über optisch aktive Fette fortgesetzt (1914). Drei optisch aktive Triglyceride wurden dargestellt, nämlich je ein Lauro-, Stearo- und Oleodibutyrin. Ihre Linksdrehung war allerdings sehr gering. Die optisch aktiven Glyceride neigen sehr stark zur optischen Umkehrung und zur Inaktivierung. Dies erklärt vielleicht, warum in der Natur bis jetzt keine optisch aktiven Fette gefunden wurden. Mit großer Wahrscheinlichkeit läßt sich voraussagen, daß die fettspaltenden Fermente nicht spezifisch gegen eine der möglichen Konfigurationen eingestellt sind.

Die Ficocerylsäure, $C_{13}H_{26}O_2$, ist nach A. J. Ultee²⁶⁹) aus der Literatur zu streichen. Das GONDANGWACHS, in dem sie vorkommen soll, enthält in Wirklichkeit β -Amyrin vom Schmelzpt. 197,5° und zwar ausschließlich als Ester, und in geringer Menge Lupeolacetat, Schmelzpt. 190—197°.

Nach J. Jegorow²⁷⁰) wird bei der Einwirkung von Ätzkali auf die Ölsäure (30 g Ölsäure, 50 g KOH, 20 g H_2O im Vakuum auf 220—230° erhitzt) die Doppelbindung verschoben (vgl. Eckert und Halla, 1914), es entsteht 5,6-Ölsäure, $CH_3 \cdot (CH_2)_{11} \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_3 \cdot COOH$, vom Schmelzpt. 42—43°. Sie gibt bei der Behandlung mit N_2O_4 (1913) Tridecansäure, $CH_3 \cdot (CH_2)_{11} \cdot COOH$ und eine Säure vom Schmelzpt. 97—98°, wahrscheinlich Glutarsäure. Als Nebenprodukt entsteht Palmitinsäure und als Zwischenprodukt eine Oxystearinsäure, $CH_3 \cdot (CH_2)_{11} \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot (CH_2)_3 \cdot COOH$, welche ebenfalls isoliert werden konnte, Schmelzpt. 54—55°. Auch die Undecylensäure, $CH_3 \cdot CH \cdot (CH_2)_8 \cdot COOH$, wird auf diesem Wege isomerisiert, es entsteht eine Säure $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_6 \cdot COOH$.

S. Fokin²⁷¹) konnte die Ricinolsäure und Oxystearinsäure entwässern durch Erhitzen im Einschmelzrohr mit Chlorzink, Phosphorsäure oder konzentrierter, wässriger Oxalsäurelösung. Bei der Entwässerung der Ricinolsäure in Form ihres Triglycerids liefert sie zwei verschiedene Linolsäuren, $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$ und $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$. Bei Einwirkung von Phosphorsäure auf die freie Ricinol- und Oxystearinsäure entstehen innere Ester, $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH \cdot (CH_2)_7 \cdot CO \cdot O$ bzw. $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH \cdot (CH_2)_{10} \cdot CO \cdot O$ und außerdem

Phosphosäuren. Äthylester und Glycerid der Oxystearinsäure ergeben mit Chlorzink die Ester der normalen Ölsäure. Wird dagegen Ricinolsäuretriglycerid auf dem Wasserbad im Kohlensäurestrom 5—10 Stunden mit Chlorzink behandelt, so entsteht ein festes, kautschukartiges Glycerid, un-

löslich in Alkohol und Petroläther. Bei seiner Bildung ist die Hydroxylgruppe nicht beteiligt, denn es entsteht auch aus den beiden, oben erwähnten Linolsäuren bei der Einwirkung von Chlorzink. Sonnenblumenöl, welches zum größten Teil aus dem Glycerid der 12,13-Linolsäure besteht, gibt das kautschukartige Produkt nicht, somit scheint seine Entstehung an zwei konjugierte Doppelbindungen gebunden und ein Analogon der Polyprenbildung zu sein.

Palmer und Wright²⁷²) haben aus Baumwollsamöl die Tetrabromlinolsäure dargestellt. Der Schmelzpt. lag bei 113—115°, ein kristallisiertes Nebenprodukt vom Schmelzpt. 58—58,5° erwies sich als der Äthylester obiger Säure.

Le Sueur und Withers²⁷³) haben die Heneikosylsäure, $C_{21}H_{42}O_2$, Schmelzpt. 72—74°, dargestellt durch Kochen der Ketoheneikosylsäure (aus Erucasäure) mit amalgamiertem Zink und konzentrierter Salzsäure. Die Methode ist allgemein anwendbar zur Überführung der ungesättigten in die um 1 Kohlenstoffatom ärmeren gesättigten Fettsäuren.

A. Mascarelli²⁷⁴) hat das kryoskopische Verhalten der Eruca-, Brassidin- und Isoerucasäure in Behensäure als Lösungsmittel untersucht. Nur die Erucasäure gab normale, die beiden anderen gaben zu hohe Werte und bilden somit mit der Behensäure feste Lösungen. Demnach kommt ihnen die trans-Form, der Erucasäure die cis-Form zu. Die Isoerucasäure hat ebenfalls eine normale Kette und die Doppelbindung an derselben Stelle wie die Erucasäure. Folgende Schmelzpunkte werden angegeben: Erucasäure 33—34°, Brassidinsäure 57—60°, Isoerucasäure 52—53°, Behensäure 82—83°.

Nach v. FÜRTH und Felsenreich²⁷⁵) enthält das Cholesterin nur eine Doppelbindung, trotzdem das Dibromid noch mehr Brom aufnimmt. Die Ozonzahl ist in diesem Falle zur Untersuchung nicht geeignet.

Technisches.

Ein Verfahren zur Gewinnung von Speisepalmöl, bei welchem das Fruchtwasser, der Farbstoff und die freien Fettsäuren durch Erhitzen der entkernten Früchte mit Spiritus im Vakuum beseitigt werden, wurde L. Bernegau²⁷⁶) patentiert. Zum Trocknen der Kopra, des Rohmaterials für das Cocosfett, soll ein neuer Ofen erfunden worden sein, welcher mit Hilfe heißer Luft ein wertvolles, farbloses Produkt liefert²⁷⁷). Einen Zusatz von Kochsalz (1914) empfiehlt E. H. R. Barrow²⁷⁸) auch für die Baumwollsaat. Durch die verschiedenen Reinigungsoperationen wird es größtenteils wieder entfernt, die Eigenschaften der verschiedenen Produkte und besonders des Öls werden nicht beeinflusst, dagegen ein Verderben der Saat durch Bindung der Feuchtigkeit verhindert. Mach²⁷⁹) konstatierte eine Zunahme der kochsalzhaltigen Kuchen, z. B. fand er in Palmkuchen 2,8—8,7, im Mittel 5,6%.

Aus einem ausführlichen Aufsatz über die amerikanische Fullererde²⁸⁰) mag folgendes erwähnt sein. Der Name kommt von Fulling, d. h. Entfetten der Wolle. In Amerika werden jährlich etwa 25 000 t verwendet, mit den Rückständen, die zumeist weggeworfen werden, gehen 2500 bis 5000 t Öl verloren. Durch Fettlösungsmittel läßt sich dieses wieder gewinnen; die von der Erde aufgenommenen Farbstoffe lassen sich durch Alkohol entfernen, die basischen nur, wenn man dem Alkohol etwas Säure zusetzt.

²⁷²) J. Ind. Eng. Chem. **6**, 822 [1914]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 880.

²⁷³) J. Chem. Soc. **107**, 736 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 392.

²⁷⁴) Chem. Zentralbl. **1915**, I, 1199.

²⁷⁵) Chem. Zentralbl. **1915**, II, 222.

²⁷⁶) D. R. P. 288 209; Angew. Chem. **28**, II, 593 [1915].

²⁷⁷) Seifensiederztg. **42**, 9 [1915].

²⁷⁸) J. Ind. Eng. Chem. **7**, 709 [1915]; Angew. Chem. **29**, II, 165 [1916]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 917.

²⁷⁹) Chem.-Ztg. **39**, 377 [1915].

²⁸⁰) Seifenfabrikant **35**, 258 [1915]; Angew. Chem. **28**, II, 378 [1915].

²⁶⁵) J. Biol. Chem. **22**, 11.—13. 8.; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 966.

²⁶⁶) Chem. Zentralbl. **1915**, I, 904.

²⁶⁷) Seifensiederztg. **42**, 413 [1915].

²⁶⁸) Ber. **48**, 1847 [1915]; Angew. Chem. **29**, II, 166 [1916].

²⁶⁹) Chem. Zentralbl. **1915**, II, 794.

²⁷⁰) Chem. Zentralbl. **1915**, I, 934.

²⁷¹) Chem. Zentralbl. **1914**, I, 2158; **1915**, I, 935.

Alles soll in einer Operation möglich und die gereinigte Erde wieder verwendbar sein. Auch in Japan kommt eine Art Fullererde, die Kambaraerde vor, deren ölentfärbende Wirkung von S. Ueno⁶⁸⁾ eingehend studiert wurde. Er untersuchte auch, ob beim Filtrieren durch die Erde in einem Wasserstoffstrom die Leinölfettsäuren eine Fraktionierung erleiden, erhielt aber keine sicheren Resultate. C. H. Keutgen²⁸¹⁾ veröffentlichte eine ausführliche Abhandlung über das Bleichen und Raffinieren dunkler Fette und Öle. Bei der chemischen Bleiche sind die oxydierenden Mittel den reduzierenden vorzuziehen; beim Bleichen mit Fullererde ist wichtig, daß das Öl keine Feuchtigkeit und keine festen Verunreinigungen mehr enthält. Für Kadaverfette, Leimfette, Lederfette gibt es überhaupt kein brauchbares Verfahren. Aus England wird als neues Prinzip der Reinigung von Ölen und Abfallfetten die vorherige Lösung in Benzin erwähnt²⁸²⁾. Erst auf die filtrierte Lösung läßt man die Raffinationsmittel, wie konzentrierte Schwefelsäure, Salpetersäure, Wasserstoffsuperoxyd, Ammoniumpersulfat, einwirken. Die Verunreinigungen setzen sich rasch ab; aus der klaren Lösung wird das Benzin durch Wasserdampf abgetrieben. C. H. Keutgen²⁸⁴⁾ äußerte sich auch ausführlich über die Verarbeitung von Tranen, Fischfetten und Abfallprodukten in der Seifen-, Stearin- und Fettsäureindustrie. Es werden alle seither bekannt gewordenen Methoden zur Geruchlosmachung der Trane und Tranfettsäuren besprochen und schließlich je ein verhältnismäßig einfaches Verfahren für Tranfettsäuren und neutrale Trane beschrieben, das dauernd geruchlose Produkte liefert. Keutgen glaubt nicht, daß der spezifische Tranengeruch ausschließliche von der Clupanodonsäure herrührt; beim Häringstran sind sicher auch Amine beteiligt. Ein geruchloses Öl zeigt auf Zusatz von Clupanodonsäure keinen Tranengeruch. W. H. Hofmann²⁸³⁾ will Tranfettsäuren dadurch geruchlos machen, daß er sie in Gegenwart von Harz sulfoniert, dann wäscht und destilliert. Über das Verfahren von Stiepel vgl. unter „Seifen“.

Bezüglich des Ersatzes der Neutralfette durch Fettsäuren in der Textilindustrie äußerte F. Erban²⁸⁴⁾, daß ein derartiger Ersatz in der Appretur und bei den Schmelzölen möglich sei, nicht aber in der Kammgarnspinnerei und in der Druckerei. Die Nachteile eines Neutralfettverbotes in der Lederindustrie erörterte W. Fahrion²⁸⁵⁾.

J. Marcusson⁴⁶⁾ beschrieb die Methoden zur Veredelung des Wollfettes bzw. zur Gewinnung von Neutralwollfett, Lanolin, Wollfettolin und Wollfettstearin.

W. Schrauth²⁸⁶⁾ empfiehlt zur Fetthärtung außer der Hydrierung die Varrentrappsche Reaktion, d. h. die Zerlegung der Ölsäure in Essigsäure und Palmitinsäure: $C_{18}H_{34}O_2 + 2KOH = C_{15}H_{31}COOK + CH_3 \cdot COOK + H_2$. Versuche im Großen wurden in dieser Richtung in Frankreich vor einigen 40 Jahren gemacht, aber wieder aufgegeben. Schrauth glaubt, daß die Reaktion auch auf die Clupanodonsäure anwendbar ist, wobei als Endprodukt Caprinsäure entsteht, so daß das Produkt aus Tranfettsäuren dem Cocos- und Palmkernfett ähnlich und für die Seifenindustrie besonders wertvoll wäre. Anstatt der Kalischmelze genügt nach Schrauth die Behandlung im Autoklaven mit 50%iger Lauge. Ein Verfahren von Schicht und Grün²⁸⁷⁾ benutzt an Stelle der Hydrierung die Hydratisierung: Ölsäure wird durch Erhitzen ihrer Salze unter Druck mit Wasser und einer geringen Menge eines alkalisch reagierenden Zusatzstoffes in Oxydestearinsäure übergeführt: $C_{18}H_{34}O_2 + H_2O = C_{18}H_{36}O_3$.

²⁸¹⁾ Seifenfabrikant 35, 893 [1915]; Angew. Chem. 29, II, 114 [1916].

²⁸²⁾ Organ für den Öl- und Fetthandel 1915, 147.

²⁸³⁾ D. R. P. 281 375; Angew. Chem. 28, II, 98 [1915].

²⁸⁴⁾ Seifenfabrikant 35, 557 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 515 [1915].

²⁸⁵⁾ Chem. Revue 22, 77 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 626 [1915].

²⁸⁶⁾ Seifenfabrikant 35, 877 [1915]; Angew. Chem. 29, II, 31 [1916].

²⁸⁷⁾ D. R. P. 287 660; Angew. Chem. 28, II, 560 [1915].

H. W. Klever²⁸⁸⁾ empfiehlt die Methyl-, Äthyl- usw. ester der Ölsäure wegen ihrer geringen Viskosität, Geruchlosigkeit und Unverharzbarkeit als Haarpflegemittel. Nach Schoeller und Schrauth²⁸⁹⁾ eignen sich mercurierte Fette und Harze als Schiffsanstriche usw. zur Verhinderung des Ansetzens von niederen Lebewesen. Die Chlorierung der technischen Stearin- und Palmitinsäure durch Phosphor-pentachlorid oder Thionylchlorid gelingt nach C. Bückel²⁹⁰⁾ nur in einem indifferenten Lösungsmittel, wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff. F. Heinemann²⁹¹⁾ gewinnt arsenhaltige Fettsäuren durch Einwirkung von arseniger Säure und Salzsäure auf Stearol- und Behenolsäure in Gegenwart von wasserbindenden Mitteln. Eisenreiche Derivate hochmolekularer Fettsäuren erhält man nach Hoffmann-La Roche u. Co.²⁹²⁾ durch Zusammenschmelzen der Halogenfettsäuren mit überschüssigem Eisenhydroxyd. Ferner erhielt dieselbe Firma eine Anzahl von Patenten²⁹³⁾ auf die Herstellung von lipoiden, phosphorhaltigen Verbindungen durch Einwirkung von unterphosphoriger, phosphoriger Säure, Phosphortrichlorid auf Ketofettsäuren, gegebenenfalls unter Veresterung der erhaltenen Produkte.

Auf einen Artikel: Die Fettfarben von H. Ljubowski²⁹⁴⁾ sei verwiesen.

[A. 24.]

Neue Bücher.

Hermann Stadlinger: *Beiträge zur Betriebskontrolle in der Seifen-, Fett- und Glycerinindustrie*. Sonderabdruck aus der Zeitschrift: „Der Seifenfabrikant“. Verlag von Julius Springer, Berlin.

Wilhelm Fahrion: *Die Härtung der Fette*. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

Carleton Ellis: *The hydrogenation of oils; catalyzers and catalysis and the generation of hydrogen*. Verlag der D. van Nostrand Company, New York.

Max Bottler: *Die Trockenmittel in der Lack-, Firnis- und Farbenindustrie*. Verlag von W. Knapp, Halle a. S.

Über die Löslichkeit von Naphthalin in Ammoniak.

Von J. BRONN.

(Eingeg. 29./2. 1916.)

Unter dieser Überschrift veröffentlichte Siegfried Hilpert¹⁾ eine Abhandlung, aus der entnommen werden könnte, daß die Angaben in meiner Schrift²⁾ über die Löslichkeit von Naphthalin in verflüssigtem Ammoniakgase nicht ganz zutreffend sind. Die Angabe in meinen Löslichkeitstabellen, daß Naphthalin sehr schwer löslich ist, bezieht sich in der Tat, wie dies auch Hilpert vermutet, auf die Temperatur des siedenden Ammoniaks (etwa — 38°). In dem zugehörigen Texte³⁾ heißt es jedoch: „Naphthalin. ... beim Anwärmen des Lösungsmittels löst sich Naphthalin in reichlichen Mengen auf, fällt jedoch bei Abkühlung der Lösung wieder aus“.

Franklin und Kraus, um deren Untersuchung es sich hier handelt, bemerken einleitend ganz allgemein⁴⁾: „Bei diesen Versuchen wurde konstatiert, daß manche Substanzen, die bei — 38° kaum in merklicher Weise löslich waren, sich bei + 25° reichlich auflösten“.

Die Hilpertsche Abhandlung bringt mithin die zahlenmäßige, quantitative Bestätigung meiner Angaben.

[A. 29.]

²⁸⁸⁾ D. R. P. 283 859; Angew. Chem. 28, II, 275 [1915].

²⁸⁹⁾ D. R. P. 285 225; Angew. Chem. 28, II, 458 [1915].

²⁹⁰⁾ D. R. P. 281 364; Angew. Chem. 28, II, 136 [1915].

²⁹¹⁾ D. R. P. 268 829; Angew. Chem. 27, II, 86 [1914].

²⁹²⁾ D. R. P. 281 551; Angew. Chem. 28, II, 90 [1915].

²⁹³⁾ D. R. P. 280 411, 281 801, 284 736, 285 991, 286 414; Angew. Chem. 28, II, 17, 121, 373, 429, 461 [1915].

²⁹⁴⁾ Seifensiederztg. 42, 769 [1915]; Angew. Chem. 29, II, 63 [1916].

¹⁾ Angew. Chem. 29, I, 57 [1916].

²⁾ Bronn, Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel. Berlin 1905.

³⁾ Ebenda S. 139.

⁴⁾ Ebenda S. 139.